

UNIVERSITÉ DE NANCY
FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

M. Gaston MARCOTTE

*Ingenieur-Chimiste
Licencié es sciences*

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et secondaires, en présence de chlorure d'aluminium.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 23 Juillet 1908 devant la Commission d'examen

Président : M. MULLER.

Examineurs : { MM. GUYOT.
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIÈRE

1908

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

M. Gaston MARCOTTE

Ingénieur-Chimiste
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et secondaires, en présence de chlorure d'aluminium.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 23 Juillet 1908 devant la Commission d'examen

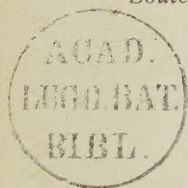
Président : M. MULLER.

Examineurs : { MM. GUYOT.
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIERE

1908



UNIVERSITE DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, *, I ☉.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C *, I ☉, C *.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C *, I ☉, C *; FRIANT, I ☉; HALLER, C *, I ☉.

MILLOT, I ☉.

Professeurs

MM. LE MONNIER, *, I ☉, * *Botanique.*

FLOQUET, *, I ☉..... *Analyse.*

THOULET, *, I ☉..... *Minéralogie.*

MOLK, I ☉..... *Mécanique rationnelle.*

ARTH, *, I ☉..... *Chimie industrielle.*

BLONDLOT, O *, I ☉.. *Physique.*

CUÉNOT, I ☉, *..... *Zoologie.*

GUNTZ, *, I ☉..... *Chimie minérale.*

VOGT, I ☉... .. *Mathématiques appliquées.*

PETIT, *, I ☉, *..... *Chimie agricole.*

MULLER, I ☉..... *Chimie physique et électro-chimie*

CARTAN, I ☉..... *Calcul différentiel et intégral.*

NICKLÈS, I ☉..... *Géologie.*

MINGUIN, I ☉..... *Chimie.*

GUTTON, I ☉..... *Physique.*

BLAISE, I ☉..... *Chimie organique.*

Professeurs adjoints

MM. SAINT-REMY, I ☉..... *Zoologie.*

GAIN, I ☉..... *Botanique.*

BOUIN, I ☉..... *Zoologie appliquée.*

ROTHÉ, A ☉..... *Physique.*

Maitres de conférences

MM. MAUDUIT, A ☉..... *Électrotechnique.*

WAHL, A ☉..... *Chimie tinctoriale.*

Chargé d'un cours complémentaire

M. MARSAL, I ☉..... *Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ☉.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MON FRÈRE

A MES MAITRES

MONSIEUR A. GUYOT

CHARGÉ DU COURS DE CHIMIE APPLIQUÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

MONSIEUR A. WAHL

MAITRE DE CONFÉRENCES

A L'INSTITUT CHIMIQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Hommage de profonde gratitude

ERRATA

Page 13. — *Au lieu de :*

2. — Par condensation en milieu acétique avec la diméthylaniline, par perte d'une molécule d'eau,

lire :

2. — Par condensation en milieu acétique des éthers tétraméthylldiparamidophénylglycoliques avec la diméthylaniline, par perte d'une molécule d'eau.

Page 32, 33^e ligne. — *Au lieu de :* d'étyle ; *lire :* d'éthyle.

Page 51, 8^e ligne. — *Au lieu de :*

	Calculé pour	
	$C_{16}H_{17}N_3O_2$	
	—	
C%.....	66,77	lire : 67,77

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

Produits de Condensation des Ethers oxaliques

AVEC LES

Amines aromatiques tertiaires et secondaires

EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

INTRODUCTION

MM. Haller et Guyot (1) ont montré, récemment, que les amines aromatiques tertiaires et secondaires sont susceptibles de se condenser, en présence du chlorure d'aluminium, avec un grand nombre de molécules organiques qui ne paraissent pas, d'après leur constitution, devoir se prêter à de semblables réactions.

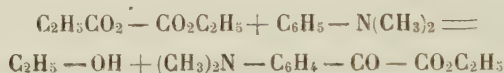
C'est ainsi qu'ils ont observé la formation de produits de condensation de la diméthylaniline ou de la diéthylaniline avec l'indigotine, l'isatine, l'oxalate d'éthyle, l'antraquinone, la β méthylantraquinone et la β diméthylamidoantraquinone, l'orthodibenzoylbenzène, le benzile, la benzophénone, le phénylglyoxylate d'éthyle, etc., etc... Ces condensations, qui sortent du cadre ordinaire et bien connu des condensations Friedel et Crafts, conduisent à des bases définies et cristallisées, dont la nature dépend essentiellement des conditions expérimentales dans lesquelles on opère.

L'analyse montre que ces différents produits résultent de la fixation d'une ou de plusieurs molécules d'amine avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau ou d'alcool; mais on ne peut évidemment faire que des hypothèses sur leur constitution, et il y aura lieu de reprendre l'étude de la réaction pour chaque cas particulier.

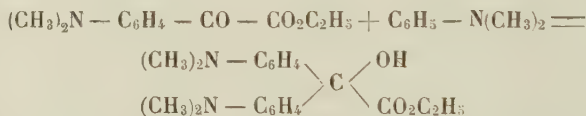
(1) HALLER et GUYOT. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : Sur une extension de la réaction Friedel et Crafts, tome CXLIV, p. 947, 6 mai 1907.

Cette étude vient d'être faite par M. Guyot (1), dans le cas de la condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline. Il a pu saisir les différents termes qui prennent naissance dans cette condensation, établir leur constitution et montrer que la réaction s'effectue en trois phases.

A basse température, en milieu dilué et en présence d'une quantité insuffisante de chlorure d'aluminium, l'oxalate d'éthyle réagit d'abord sur la diméthylaniline avec élimination d'une molécule d'alcool, et donne le diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle :



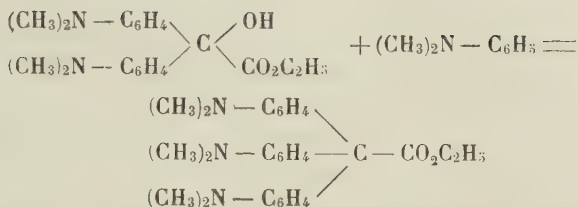
Mais cet éther disparaît rapidement et fait place au tétraméthyldiparamidophénylglycolate d'éthyle, par fixation d'une seconde molécule de diméthylaniline, dès qu'on opère en milieu plus concentré, ou en présence d'une plus grande quantité de chlorure.



Ce composé n'est lui-même qu'un terme de passage assez difficile à saisir ; il fixe à son tour, avec la plus grande facilité, une troisième molécule de diméthylaniline et donne l'hexaméthyltriparamidotriphénylacétate d'éthyle.

(1) A. GUYOT. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : Condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires, t. CXLIV, p. 1031, 13 mai 1907.

A. GUYOT. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : Sur les produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium, t. CXLIV, p. 1120, 21 mai 1907.



qui constitue ainsi le terme ultime de la réaction, dès qu'on opère à chaud, en milieu concentré et en présence d'un large excès de chlorure.

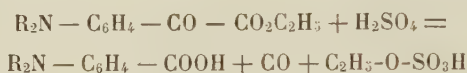
Les rendements ne sont pas satisfaisants et dépassent rarement, en produits purs, 60 % du rendement théorique. Il nous a semblé qu'il fallait rechercher la cause de ces rendements médiocres, du moins en partie, dans l'action saponifiante bien connue du chlorure d'aluminium sur l'éther oxalique, et qu'il y aurait, sans doute, avantage à remplacer l'oxalate d'éthyle par d'autres oxalates à poids moléculaires plus élevés, et partant moins saponifiables. Guidé par cette considération, et après nous être assuré que l'oxalate de méthyle fournit, en effet, des résultats moins satisfaisants que son homologue éthylé, nous avons été amené à faire agir successivement, sur la diméthylaniline, les oxalates de propyle, d'isobutyle, d'amyle et de phényle. Cette étude des éthers oxaliques homologues constitue le premier chapitre de notre travail.

Dans un second chapitre, nous nous sommes proposé de généraliser cette faculté de condensation particulière aux éthers oxaliques, en substituant à la diméthylaniline la diéthylaniline et la diphenylamine.

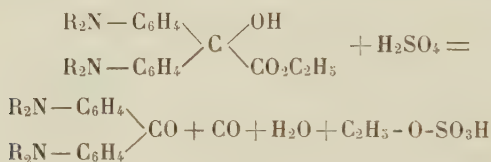
Enfin, profitant de la facilité avec laquelle nous pouvions disposer, grâce à cette nouvelle réaction, de quantités considérables d'éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques, nous avons consacré un troisième chapitre à l'étude de ces composés, encore peu connus. On sait, en effet, tout l'intérêt qu'ils présentent, en raison de la plasticité de leur molécule, et combien leur étude est incomplète par suite des difficultés qu'on rencontrait jusqu'alors dans leur préparation.

Les produits de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques se prêtent à de nombreuses réactions, généralement très nettes, déjà observées par M. Guyot sur les premiers termes de la série. Nous ne signalerons, ici, que celles que nous avons appliquées dans le cours de nos recherches.

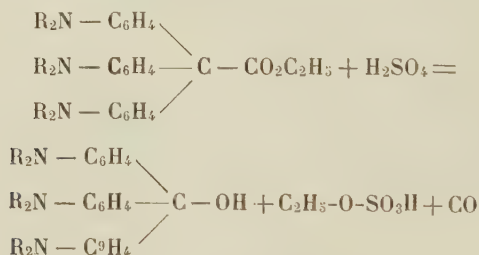
Mentionnons d'abord la propriété commune à tous les termes de la série, de perdre une molécule d'oxyde de carbone au contact de l'acide sulfurique concentré et chaud, comme l'acide oxalique dont ils dérivent, en donnant *quantitativement* : les éthers glyoxyliques : des acides paramidobenzoïques,



les éthers glycoliques : des benzophénones paradiamidées,



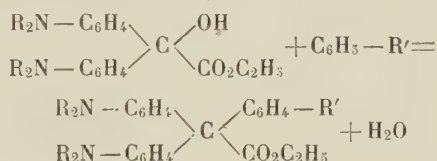
les éthers triphénylacétiques : des rosanilines alcoylées,



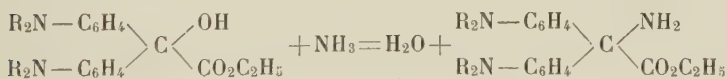
Remarquons, en passant, que ces produits de décomposition sont précisément les termes qui prennent successivement naissance dans l'action du gaz phosgène sur les amines aromatiques tertiaires, et qui sont aujourd'hui préparés industriellement uniquement par cette méthode. Nous disposons donc

grâce à cette faculté de condensation des éthers oxaliques, d'un nouveau procédé permettant de préparer ces trois classes de composés sans avoir recours au chlorure de carbonyle, d'un maniement si pénible.

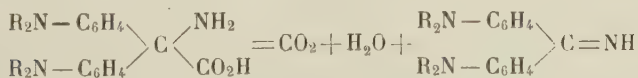
Rappelons aussi que les éthers glycoliques, deuxième terme de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques, ne sont autres que des benzhydrols exocarboxylés, et présentent, à ce titre, toutes les réactions de l'hydrol de Michler. Comme ce dernier, ils se dissolvent en bleu intense dans l'acide acétique et se condensent en milieu aqueux, ou légèrement acide, avec un grand nombre de composés aromatiques, conformément à l'équation :



Mais le voisinage d'un groupe carboxylé confère, en outre, à l'hydroxyle carbinolique de ces éthers glyoxyliques, une mobilité qu'on ne retrouve pas dans l'hydrol de Michler. Au contact de l'ammoniaque étendue et froide, ils échangent instantanément cet hydroxyle contre un groupe amidogène, et donnent ainsi des leucauramines exocarboxylées :



d'où il est facile de passer aux auramines elles-mêmes. Il suffit en effet, d'oxyder par le ferricyanure de potassium une solution alcaline et froide du sel de sodium de l'acide correspondant :



Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

Les recherches qui font l'objet de l'exposé qui suit ont été exécutées au laboratoire de chimie tinctoriale de l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de Nancy.

C'est à M. Guyot que nous devons de les avoir entreprises. Les conseils bienveillants et éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer, ainsi que M. Wahl, nous furent un appui précieux au cours de ce travail.

C'est un devoir bien agréable pour nous que d'exprimer à nos savants Maîtres nos sentiments sincères de profonde et respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Produits de condensation de la diméthylaniline avec les homologues de l'oxalate d'éthyle, en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Les homologues de l'oxalate d'éthyle, auxquels nous nous sommes adressé, sont constitués par les éthers méthylque, propylque, isobutylque, amylique et phénylique de l'acide oxalique.

Notre but était, avant tout, d'étudier l'influence sur le rendement en éther glyoxylique, glycolique ou acétique, de la substitution à l'oxalate d'éthyle, d'oxalates à poids moléculaires plus élevés. Ceci nous permettait en même temps une intéressante généralisation de la réaction découverte par M. Guyot, et étudiée par lui dans le seul cas de la condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline. Malheureusement, la variabilité de l'action du chlorure d'aluminium ne nous a pas permis de déterminer, avec une précision rigoureuse, la variation des rendements en fonction des éthers oxaliques employés. Toutefois, nous pouvons affirmer que le rendement croît d'une manière générale, pour chaque terme de condensation, au fur et à mesure que le poids moléculaire de l'éther oxalique mis en œuvre augmente. Cependant l'oxalate de phényle échappe à cette règle, et les rendements obtenus avec celui-ci sont inférieurs à ceux que l'on observe avec l'oxalate d'éthyle.

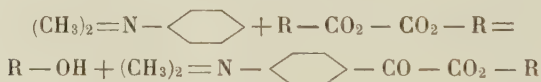
Les modes opératoires que nous allons décrire pour les trois termes qui prennent naissance au cours de ces condensations,

éther glyoxylique, éther glycolique et éther acétique, sont de tous points identiques à ceux que M. Guyot a indiqués dans son mémoire, paru au *Bulletin de la Société chimique*, le 20 juin 1907 (1). Nous allons donc les rappeler :

Préparation des éthers diméthylparamidophénylglyoxyliques



Ce sont les premiers termes de l'action des éthers oxaliques sur la diméthylaniline ; ils se forment suivant la réaction :



On verse, dans un ballon de cinq litres desséché avec soin, 150 grammes d'éther anhydre ; on y dissout peu à peu, et en refroidissant extérieurement le ballon, 80 grammes de chlorure d'aluminium sublimé (soit $3/5$ de molécule). D'autre part, on introduit dans un entonnoir à robinet un mélange de

$1/5$ de molécule d'éther oxalique,

$2/5$ de molécule de diméthylaniline (soit 48 gr. 4),

dissous dans 150 grammes d'éther anhydre.

On fait couler ce mélange, en mince filet, dans la solution éthérée de chlorure d'aluminium, en agitant le ballon énergiquement. La réaction est assez vive, et le contenu du ballon prend une coloration brune très foncée. Au bout de vingt minutes, on décompose le produit par de la glace, et on agite

(1) A. GUYOT. — *Bulletin de la Société chimique*, 4^e série, t. I, p. 937, 20 juin 1907 : Condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium.

jusqu'à dissolution des dernières particules solides ; tout l'éther glyoxylique formé et la diméthylaniline en excès passent dans la solution éthérée. Le liquide de la portion inférieure présente une coloration bleue, due à la formation accessoire de l'hydrol :



que l'on ne peut éviter dans ce mode de préparation du premier produit de condensation recherché.

On verse le contenu du ballon dans un entonnoir à robinet, et l'on sépare la portion aqueuse de la solution éthérée jaune. Celle-ci, desséchée avec un peu de carbonate de potassium calciné, puis filtrée, est concentrée. Le résidu est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne la diméthylaniline n'ayant pas réagi. L'éther glyoxylique n'est, pratiquement, ni entraînable, ni saponifiable par la vapeur. Cette opération terminée, le contenu du ballon est épuisé à la benzine. On lave la solution benzénique avec une solution d'acide chlorhydrique très étendue. Le terme de condensation ultime qui se forme en très petites quantités y est soluble et peut ainsi être éliminé. L'éther glyoxylique, dans ces conditions, est totalement insoluble. On lave la solution benzénique à l'eau chargée de carbonate de potassium. On la sèche et, après filtration, on la concentre au bain-marie d'abord, puis, finalement, dans le vide. On obtient une masse solide, jaune, que l'on purifie par cristallisation dans un réactif approprié.

Préparation des éthers tétraméthylidiparamidophénylglycoliques



Ainsi que nous l'avons vu précédemment, ces composés se rencontrent toujours comme produits accessoires dans la préparation des éthers glyoxyliques. Ils se trouvent dans la portion aqueuse provenant de la décomposition, par la glace, du produit de la réaction ; ils lui communiquent une coloration bleue intense caractéristique. On peut, d'ailleurs, les isoler facilement ; il suffit, à cet effet, d'ajouter une solution de chlorure de zinc et de chlorure de sodium ; les chlorozincates se précipitent aussitôt en fines aiguilles mordorées, d'où il est facile d'extraire les bases libres, comme nous allons le voir plus loin.

Quand on se propose l'obtention du second terme spécialement, il convient de modifier les proportions des réactifs et d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans un ballon de cinq litres, bien sec :

1/5 de molécule d'éther oxalique..	} dissous dans
80 ^{cc} de diméthylaniline	

On y ajoute brusquement, et en une seule fois, 80 grammes de chlorure d'aluminium dissous dans 200 centimètres cubes d'éther anhydre. La réaction est très vive ; la plus grande partie de l'éther distille et peut être récoltée pour servir de suite à une nouvelle opération. Quand la réaction est calmée, on y ajoute 500 centimètres cubes d'éther ordinaire ; puis on décompose le contenu du ballon par de la glace.

La couche éthérée jaune renferme l'excès de diméthylaniline et une petite quantité d'éther diméthylparamidophénylglyoxylique. La couche aqueuse est d'un bleu intense ; elle contient le chlorhydrate de l'éther glycolique en dissolution. Ce dernier se dépose souvent partiellement, surtout si l'on vient à placer le ballon renfermant le produit dans un mélange réfri-

gérant, en petits cristaux verts et brillants assez semblables à de l'oxyde de chrome cristallisé. *Il est de la plus grande importance d'éviter toute élévation de température*; car, ainsi qu'on le verra plus loin, le chlorhydrate de l'éther glycolique se décompose rapidement à la température ordinaire, pour donner la base libre incolore. Pour obtenir celle-ci à l'état pur, on étend la couche aqueuse *d'eau glacée*, jusqu'à dissolution complète du chlorhydrate; on ajoute une certaine quantité de chlorure de zinc en solution, puis de l'eau saturée de chlorure de sodium. Le chlorozincate de l'éther glycolique se précipite en petits cristaux mordorés qu'on essore, lave avec de l'eau saturée de chlorure de sodium, où il est complètement insoluble. Pour isoler les bases libres, il suffit d'abandonner à elles-mêmes les solutions aqueuses bleues intenses des chlorozincates.

Elles se décolorent spontanément par hydrolyse au bout de quelques heures, et laissent déposer des cristaux d'hydrols absolument purs; les eaux mères, neutralisées par une solution d'acétate de sodium pur (exempt de carbonate), en donnent une seconde portion, plus faible que la première, mais presque aussi pure.

Les produits obtenus sont recristallisés dans l'alcool bouillant. Les cristaux prismatiques, incolores et transparents, assez volumineux parfois, que l'on obtient par refroidissement, constituent les éthers tétraméthyldiparamidophénylglycoliques. Ils jaunissent très rapidement à la lumière.

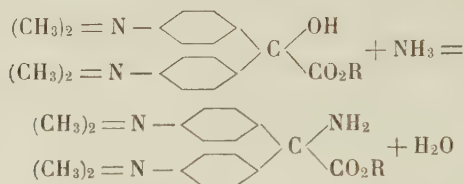
Préparation des éthers tétraméthyldiparamidophénylamidoacétiques



Ces produits, qui ne diffèrent des précédents que par le remplacement du groupement OH par le groupement NH_2 , s'ob-

tiennent quand on précipite, par l'ammoniaque étendue, les solutions encore bleues des chlorozincates des hydrols précédents.

La réaction qui s'effectue est représentée par l'équation :



Au lieu des bases carbinoliques attendues, on obtient des petits cristaux excessivement solubles dans l'alcool à 95°. De même que les éthers glycoliques, ils jaunissent rapidement à la lumière.

Préparation des éthers hexaméthyltriparamidophénylacétiques



A un mélange de 1/25^e de molécule d'éther oxalique et 70 centimètres cubes de diméthylaniline, on ajoute, en une seule fois, une solution de 30 grammes de chlorure d'aluminium dans 80 centimètres cubes d'éther anhydre. Une vive réaction se produit, et la majeure partie de l'éther distille. Après quelques temps de repos, on décompose le produit par de la glace, et on le traite par une lessive de soude en quantité suffisante pour redissoudre toute l'alumine précipitée. L'huile qui surnage est reprise par la benzine ; la solution benzénique séchée et filtrée laisse, par concentration, un résidu que l'on traite par un courant de vapeur d'eau, pour éliminer la dimé-

thylaniline en excès. Il est bon d'ajouter un peu de potasse caustique avant d'entraîner à la vapeur d'eau, afin de saponifier l'éther glyoxylique, qui se forme en très faible quantité ; les éthers hexaalcyltriparamidophénylacétiques ne sont, en effet, en aucun cas saponifiés par les alcalis caustiques. Le nouveau corps se dépose, pendant l'entraînement à la vapeur, en petits cristaux que l'on obtient très purs par une seule cristallisation dans l'alcool bouillant.

Les éthers hexaméthyltriparamidophénylacétiques se présentent sous forme de cristaux incolores, parfois assez volumineux, particulièrement dans le cas où l'on effectue la cristallisation dans le sulfure de carbone. Ils sont généralement très solubles dans le benzène et ses homologues, ainsi que dans l'acétone ; par contre, ils sont très difficilement solubles dans l'alcool froid, l'éther et la ligroïne.

Nous rappellerons que ces composés prennent encore naissance :

1. — Par condensation ultime des éthers diméthylparamidophénylglyoxyliques avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium ou de chlorure de phosphore.

2. — Par condensation en milieu acétique avec la diméthylaniline, par perte d'une molécule d'eau.

3. — Par condensation en milieu acétique des éthers tétraméthyldiparamidophénylamidoacétiques avec la diméthylaniline, par perte d'une molécule d'ammoniac.

4. — En outre, on sait que Michler et Hanhardt (1) préparaient le diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle en faisant réagir à 100° le chlorure d'éthyloxalyle sur la diméthylaniline, en l'absence de tout agent de condensation. A côté de l'éther glyoxylique qui se forme en majeure partie, M. Guyot a constaté la formation, en quantité assez appréciable, de l'hexaméthyltriparamidophénylacétate d'éthyle.

(1) MICHLER et HANHARDT. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. X, p. 2081, 10 décembre 1877: Ueber dimethylamidophenylglyoxalsäure.

Remarque sur l'influence des différents facteurs dans ces condensations

Avant de passer à l'exposé des différents produits que nous avons obtenus en appliquant les procédés de préparation décrits à la diméthylaniline et aux homologues de l'oxalate d'éthyle, nous ferons part de quelques remarques qu'il nous a été donné lieu de faire au cours de nos recherches.

Bien que nous ne puissions fixer d'une manière absolue l'influence des différents facteurs : température, proportion des réactifs, durée de réaction, etc..., nous avons pu cependant mettre en évidence, au seul point de vue qualitatif, le résultat des modifications que l'on pourrait apporter à la méthode générale de préparation des éthers diméthylparamidophénylglyoxyliques, dont nous nous sommes occupé spécialement.

Si nous considérons la quantité d'éther oxalique mise en jeu comme matière première invariable, nous voyons que nous pouvons disposer de cinq facteurs : température, durée de la réaction, poids de chlorure d'aluminium, proportion de diméthylaniline, quantité d'éther.

Nous avons constaté qu'une élévation de température diminue le rendement en éther diméthylparamidophénylglyoxylique. Alors que dans les conditions indiquées, c'est-à-dire en opérant à la température ordinaire, nous obtenons un rendement toujours supérieur à 60 % dans le cas de l'oxalate d'éthyle, si nous chauffons au bain-marie, 15 minutes environ après la mise en contact des réactifs, nous n'observons plus qu'un rendement de 40 à 45 %, et qui peut même, dans le cas d'un chauffage prolongé, baisser jusqu'à 30 %. Une élévation de température est donc funeste et n'a d'autre résultat que de favoriser une condensation plus avancée.

Si, après avoir provoqué la réaction, on attend un certain temps avant de décomposer par de la glace le produit formé, le rendement en éther glyoxylique baisse. Nous avons observé

qu'une attente de 12 heures, par exemple, favorisait nettement la formation du second terme de condensation.

La quantité de chlorure d'aluminium mise en jeu influe énormément sur les résultats de la préparation. Pour 29 gr. 7 (soit $\frac{1}{5}$ de molécule) d'oxalate d'éthyle, une quantité de chlorure d'aluminium inférieure à 80 grammes (soit $\frac{3}{5}$ de molécule) conduit à de faibles rendements; avec 26 gr. 7 (soit $\frac{1}{5}$ de molécule), on obtient environ 11 %, et avec 53 gr. 4 (soit $\frac{2}{5}$ de molécule), 20 à 25 %. Une quantité supérieure à 80 grammes fait également baisser les rendements; aussi nous pouvons dire qu'à quelques grammes près, le chiffre de 80 grammes correspond à la proportion optima.

La quantité de diméthylaniline mise en œuvre n'est pas non plus sans importance. Si, au lieu de $\frac{2}{5}$ de molécule, on emploie $\frac{1}{5}$ de molécule (soit 24 gr. 2 au lieu de 48 gr. 4), le rendement baisse. Il faut donc un excès de diméthylaniline. Si on emploie plus de $\frac{2}{5}$ de molécule, par exemple $\frac{3}{5}$ (soit 72 gr. 6), le rendement en éther diméthylparamidophénylglyoxylique s'accroît de quelques unités pour cent. Cette amélioration est toutefois trop faible pour qu'il y ait lieu de la prendre en considération, car l'entraînement par la vapeur d'eau de la diméthylaniline n'ayant pas réagi, nécessite, dans ce cas, un temps beaucoup trop long.

Si l'on réduit la quantité d'éther, les termes de condensation plus avancée, éthers glycoliques et acétiques tendent à se former plus spécialement, tandis que l'on ne constate que très peu d'éther glyoxylique. Si l'on augmente la dilution, la condensation s'effectue mal.

Remarque sur le chlorure d'aluminium

Dans le cas qui nous occupe, nous pouvons dire que l'action du chlorure d'aluminium varie avec la nature de l'échantillon dont on se sert. Si cette constatation n'est pas très visible dans le cas de la préparation du terme ultime de condensation, on ne

peut cependant la mettre en doute dans le cas des éthers glyoxyliques.

Le chlorure d'aluminium en poudre, tel qu'on le trouve au fond d'un flacon dont on utilise le produit depuis un certain temps, est bien moins efficace, comme agent de condensation, que le chlorure d'aluminium en morceaux compacts et à aspect vitreux d'un flacon récemment ouvert.

On a longtemps prétendu que les meilleurs résultats sont obtenus avec du chlorure tout à fait pur. D'après de nouvelles données, ce ne serait cependant pas le cas. Biltz (1) trouve que l'emploi du chlorure tout à fait pur conduit à des résultats plus faibles que celui d'un produit renfermant quelques impuretés ou un peu d'humidité ; lorsqu'il utilisait soit le produit commercial, soit le produit pur laissé au contact de l'humidité atmosphérique (ce qui augmente la teneur en oxychlorure), il obtenait de meilleurs résultats. Victor Meyer (2) lui-même prétend qu'il conviendrait de faire des essais avec différents chlorures, pour déterminer celui qui conduit aux résultats les plus satisfaisants.

Nous avons essayé d'appliquer la méthode de Biltz ; mais, dans le cas un peu spécial de nos condensations, les résultats que nous avons obtenus lui ont été défavorables.

Comme il est rare, toutes conditions égales d'ailleurs, que deux échantillons de chlorure d'aluminium prélevés dans deux flacons différents conduisent au même résultat, il nous a été impossible de donner, pour chaque rendement, un chiffre définitif. Nous ne pouvons donner qu'une valeur approchée, à quelques unités pour cent près.

Le produit commercial que nous avons utilisé, quoique très pur, renfermait cependant de petites quantités de FeCl_3 dont

(1) BILTZ. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 1960, 24 juillet 1893 : Ueber die Aluminiumchloridsynthese.

(2) V. MEYER. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIX, p. 847, 9 mars 1896 : Ueber die Darstellung einfach und zweiacetylirter aromatischer Kohlenwasserstoffe.

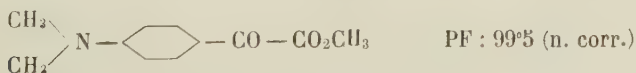
l'action, toute différente de celle du chlorure d'aluminium, est loin d'être négligeable. Nous avons constaté, dans des condensations conduites rigoureusement de la même manière, des rendements différant entre eux de 3 à 5 %, et nous sommes en mesure d'affirmer que ces divergences proviennent uniquement de la nature des chlorures employés, d'autant mieux que certains échantillons nous ont parfois conduit à de très mauvais résultats, comme d'autres à des résultats exceptionnels.

Remarque au sujet de la formation de produits d'alcoylation dérivés des amines aromatiques

De même que M. Guyot l'a fait remarquer (1), nous n'avons jamais observé, au cours de nos condensations au sein de l'éther anhydre, la formation de produits d'alcoylation dérivés des amines aromatiques mises en œuvre, produits qui prendraient naissance, d'après MM. Jannasch et Rathjen (2), dans l'action de l'éther anhydre sur les amines aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. Les conditions très spéciales dans lesquelles MM. Jannasch et Rathjen opéraient ne se trouvent d'ailleurs pas réalisées dans notre mode opératoire.

Condensation de l'oxalate de méthyle avec la diméthylaniline

Diméthylparamidophénylglyoxylate de méthyle



(1) A. GUYOT. — *Bulletin de la Société chimique*, 4^e série, t. I, p. 933 20 juin 1907: Condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires.

(2) JANNASCH et RATHJEN. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 2391, 24 juillet 1899: Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.

Ce premier terme a été obtenu avec un rendement variant de 25 à 30 % du rendement théorique, suivant les différentes opérations que nous avons effectuées. C'est un produit fondant à 99°,5 et cristallisant de sa solution chaude dans l'alcool légèrement étendu en beaux feuillets jaunes. Il est très soluble dans les dissolvants organiques habituels.

Analyses

0^{gr},2235 de substance ont donné 0^{gr},5210 de CO₂ et 0^{gr},1297 de H₂O.
 0^{gr},2356 — — — 14^{cc},3 de N mesuré humide à 13°
 sous H₀ = 740^{mm},2.

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	Trouvé
C %	63,71	63,58
H %	6,33	6,49
N %	6,77	6,94

Cryoscopie

0^{gr},2778 de substance dissous dans 19^{gr},85 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,33.

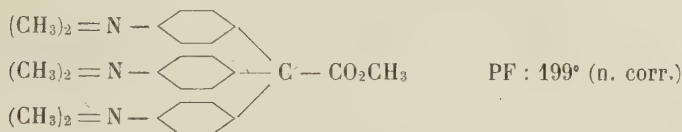
	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire... ..	207	212

Tétraméthyldiparamidophénylglycolate de méthyle



Nous ne sommes pas parvenu à isoler ce second terme. En suivant le mode opératoire indiqué, nous avons observé que la coloration bleue, après décomposition par la glace du produit de la réaction, virait rapidement au vert. Nous n'avons pu, dans les conditions où nous nous sommes trouvé, opérer suffisamment vite pour pouvoir recueillir une quantité appréciable de tétraméthyldiparamidophénylglycolate de méthyle.

Hexaméthyltriparamidophénylacétate de méthyle



Ce troisième terme de condensation de l'oxalate de méthyle avec la diméthylaniline s'obtient avec un rendement de 60 à 65 % du rendement théorique. C'est un produit facilement soluble dans le benzène, peu dans l'alcool, même à chaud, très soluble dans le sulfure de carbone d'où on peut le retirer à l'état de cristaux assez volumineux, particularité qui s'étend d'ailleurs à tous les éthers hexaalcoyltriparamidophénylacétiques que nous avons préparés. Nous l'avons purifié par cristallisations successives, jusqu'à point de fusion constant, dans un mélange d'alcool à 95° et de benzène, où le produit est bien soluble à chaud, mais peu à froid. Dans ces conditions, l'hexaméthyltriparamidophénylacétate de méthyle se dépose sous forme de petits cristaux prismatiques incolores fondant à 199°.

Analyses

0^{gr},1748 de substance ont donné 0^{gr},4801 de CO₂ et 0^{gr},1221 de H₂O.
 0^{gr},1308 — — — 12^{cc},7 de N mesuré humide à 11°
 sous H₀ = 739^{mm},8.

	Calculé pour C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₂	Trouvé
C %.....	75,09	74,91
H %.....	7,72	7,81
N %.....	9,76	9,72

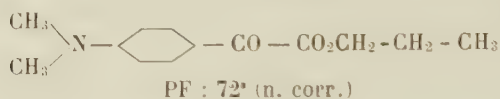
Cryoscopie

0^{gr},1667 de substance dissous dans 19^{gr},60 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,97.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	431	438

Condensation de l'oxalate de propyle avec la diméthylaniline

Diméthylparamidophénylglyoxylate de propyle



Le rendement que nous avons observé au cours de cette préparation a varié de 72 à 75 % du rendement théorique. Ce produit est très soluble dans l'alcool à 95°, le benzène et l'éther de pétrole bouillant. Nous l'avons fait cristalliser par refroidissement de sa solution dans l'alcool à 50 °°. Le diméthylparamidophénylglyoxylate de propyle se présente comme les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques vus jusqu'ici sous forme de beaux feuillets jaunes fondant à 72°.

Analyses

0^{gr},1878 de substance ont donné 0^{gr},4562 de CO₂ et 0^{gr},1238 de H₂O.
 0^{gr},3442 — — — 19^{cc} de N mesuré humide à 16° sous
 H₀ = 736^{mm},9.

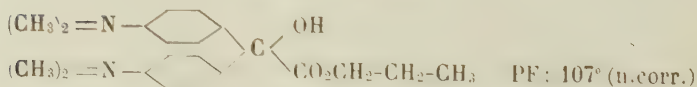
	Calculé pour C ₁₃ H ₁₇ NO ₃	Trouvé
C %	66,32	66,25
H %	7,29	7,37
N % ..	5,96	6,20

Cryoscopie

0^{gr},3564 de substance dissous dans 20^{gr},10 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,38.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	235	233

Tétraméthyldiparamidophénylglycolate de propyle



C'est un produit fondant à 107°, bien soluble dans les dissolvants organiques habituels. Le tétraméthyldiparamidophénylglycolate de propyle cristallise dans l'alcool bouillant en beaux prismes incolores et transparents, mais jaunissant très rapidement à la lumière.

Analyses

0^{gr},2229 de substance ont donné 0^{gr},5772 de CO₂ et 0^{gr},1592 de H₂O.
 0^{gr},2005 — — — 14^{cc},3 de N mesuré humide à 16°
 sous H₀ = 738^{mm},4.

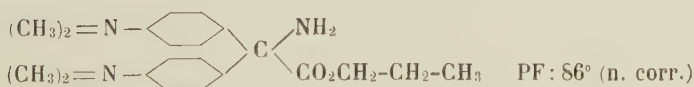
	Calculé pour C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃	Trouvé
C %.....	70,71	70,63
H %.....	7,93	7,99
N %.....	7,87	8,03

Cryoscopie

0^{gr},2605 de substance dissous dans 20^{gr},30 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°18.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	356	356

Tétraméthyldiparamidophénylamidoacétate de propyle



Obtenu par précipitation, au moyen de l'ammoniaque étendue de la solution encore bleue du chlorozincate de l'hydrol précédent, ce produit se présente sous forme de petits cristaux excessivement solubles dans l'alcool à 95°, ainsi que dans les différents dissolvants habituels. Fond à 86° et jaunit rapidement à la lumière.

Analyses

0^{gr},2008 de substance ont donné 0^{gr},5213 de CO₂ et 0^{gr},4493 de H₂O.
 0^{gr},2217 de substance ont donné 23^{cc},8 de N mesuré humide à 16°
 sous H₀ = 733^{mm},3.

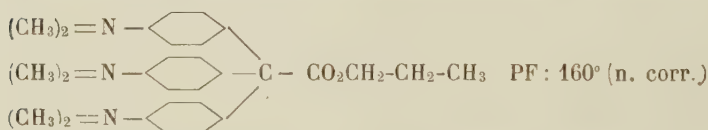
	Calculé pour C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	70,90	70,81
H %	8,24	8,32
N %	11,85	12,05

Cryoscopie

0^{gr},1824 de substance dissous dans 20^{gr},12 de benzène ont provoqué
 un abaissement de 0°,13.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	355	348

Hexaméthyltriparamidophénylacétate de propyle



Cristaux incolores, parfois assez volumieux, fondant à 160° ;
 très solubles dans le benzène et ses homologues, difficilement
 solubles dans l'alcool froid, l'éther et la ligroïne.

Analyses

0^{gr},2121 de substance ont donné 0^{gr},5882 de CO₂ et 0^{gr},1556 de H₂O.
 0^{gr},3311 — — — 27^{cc},9 de N mesuré humide à 20°,5
 sous H₀ = 746^{mm},9.

	Calculé pour C ₂₉ H ₃₇ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	75,73	75,64
H %	8,13	8,20
N %	9,16	9,40

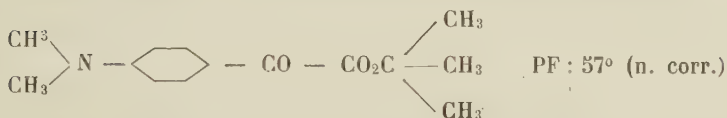
Cryoscopie

0^{gr},1935 de substance dissous dans 20^{gr},44 de benzène ont donné un
 abaissement de 0°,10.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	459	473

Condensation de l'oxalate d'isobutyle avec la diméthylaniline

Diméthylparamidophénylglyoxylate d'isobutyle



Nous l'avons obtenu, suivant la méthode habituelle, avec un rendement variant de 76 à 80 %. Il fond à 57°, se dissout très facilement dans l'alcool, le benzène et à chaud dans l'éther de pétrole, d'où il se dépose par refroidissement en fins feuillets d'un jaune pâle. C'est à ce dernier réactif que nous nous sommes adressé pour le faire cristalliser. Il nous a été donné, dans ce cas particulier, de faire une observation assez curieuse. La solution du produit en question, abandonnée à l'évaporation à l'air libre, se prend rapidement en une masse de feuillets enchevêtrés. Si l'on ajoute à nouveau de la ligroïne, ceux-ci sont remplacés peu à peu et complètement, dans l'intervalle de quelques jours, par des petits cristaux prismatiques d'un jaune plus accentué que celui des feuillets.

Analyses

0^{gr},2076 de substance ont donné 0^{gr},5128 de CO₂ et 0^{gr},1442 de H₂O.
 0^{gr},3169 — — — 15^{cc},5, de N mesuré humide à 15°
 sous H₀ = 736^{mm},9.

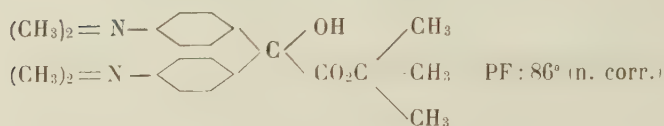
	Calculé pour C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	Trouvé
C %	67,40	67,37
H %	7,69	7,77
N %	5,63	5,52

Cryoscopie

0^{gr},2033 de substance dissous dans 19^{gr},84 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,20.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.	249	256

**Tétraméthyldiparamidophénylglycolate
d'isobutyle**



Produit fondant à 86° . Très soluble dans le benzène, l'alcool à 95° bouillant et l'éther de pétrole. Se dépose de ses solutions en cristaux incolores, transparents et assez volumineux, dans le cas d'une solution dans l'éther de pétrole.

Analyses

$0^{\text{gr}},2302$ de substance ont donné $0^{\text{gr}},6008$ de CO_2 et $0^{\text{gr}},1657$ de H_2O .
 $0^{\text{gr}},1945$ — — — $13^{\text{cc}},3$ de N mesuré humide à 17°
 sous $\text{H}_0 = 740^{\text{mm}},5$.

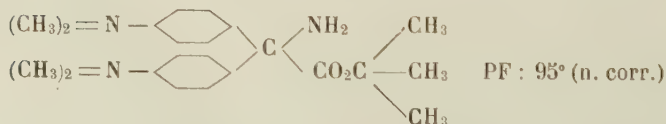
	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$	Trouvé
C %	71,27	71,18
H %	8,18	8,05
N %	7,58	7,68

Cryoscopie

$0^{\text{gr}},2427$ de substance dissous dans $18^{\text{gr}},77$ de benzène ont provoqué un abaissement de $0^\circ,17$.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire	370	381

**Tétraméthyldiparamidophénylamidoacétate
d'isobutyle**



Fond à 95° , et se dissout facilement dans l'alcool, le benzène

et ses homologues, ainsi que dans l'éther et la ligroïne. Se dépose de ses solutions dans l'alcool à 50 % en cristaux assez volumineux, incolores et transparents, mais jaunissant très rapidement à la lumière.

Analyses

0^{gr},1998 de substance ont donné 0^{gr},5228 de CO₂ et 0^{gr},1523 de H₂O.
 0^{gr},2308 — — — 23^{cc},7 de N mesuré humide à 17°
 sous H₀ = 736^{mm},8.

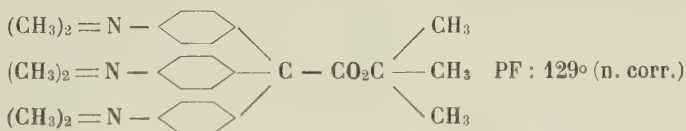
	Calculé pour C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	71,46	71,37
H %	8,47	8,52
N %	11,40	11,49

Cryoscopie

0^{gr},2778 de substance dissous dans 19^{gr},98 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,19.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	369	365

Hexaméthyltriparamidophénylacétate d'isobutyle



Ce troisième terme présente les mêmes caractères de solubilité que les composés analogues précédents. Il se précipite en fines aiguilles de ses solutions concentrées dans le benzène, lorsqu'on les additionne d'alcool bouillant; fond à 129°.

Analyses

0^{gr},2267 de substance ont donné 0^{gr},6312 de CO₂ et 0^{gr},1699 de H₂O.
 0^{gr},1254 — — — 10^{cc},1 de N mesuré humide à 16°
 sous H₀ = 732^{mm}.

	Calculé pour C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O ₂	Trouvé
C % ..	76,02	75,94
H %	8,31	8,38
N %	8,89	8,99

Cryoscopie

0^{gr},2655 de substance dissous dans 19^{gr},74 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,15.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	463	448

**Condensation de l'oxalate d'amyle
avec la diméthylaniline**

Diméthylparamidophénylglyoxylate d'amyle



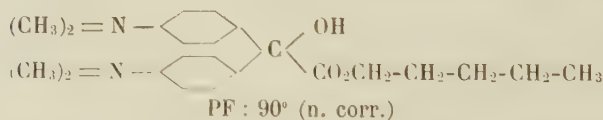
Nous l'avons préparé avec un rendement de 80 à 82 % du rendement théorique. Cet éther glyoxylique se présente sous forme d'un produit huileux à la température ordinaire. Il cristallise dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Distillé dans le vide, il passe à 277° sous 18 millimètres, sans décomposition appréciable.

Analyses

0^{gr},2344 de substance ont donné 0^{gr},5865 de CO₂ et 0^{gr},1706 de H₂O.
0^{gr},2567 — — 11^{cc},7 de N mesuré humide à 12°
sous H₀ = 738^{mm},1.

	Calculé pour C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	Trouvé
C %	68,37	68,24
H %	8,05	8,14
N %	5,33	5,23

Tétraméthylldiparamidophénylglycolate d'amyle



Se dépose de sa solution dans l'alcool à 95° bouillant en

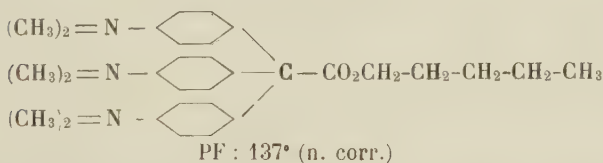
petites aiguilles jaunissant rapidement à la lumière et fondant à 90°.

Analyses

0^{gr},2187 de substance ont donné 0^{gr},5750 de CO₂ et 0^{gr},1655 de H₂O.
 0^{gr},2914 — — — 19^{cc},3 de N mesuré humide à 14°
 sous H₀ = 738^{mm},7.

	Calculé pour C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₃	Trouvé
C %.....	71,80	71,71
N %.....	8,40	8,46
H %.....	7,30	7,60

Hexaméthyltripamidophénylacétate d'amyle



Cristallise en fines aiguilles, quand on le précipite de sa solution benzénique par l'alcool à 95° bouillant. Fond à 137°.

Analyses

0^{gr},2430 de substance ont donné 0^{gr},6793 de CO₂ et 0^{gr},1850 de H₂O.
 0^{gr},3267 — — — 24^{cc},7 de N mesuré humide à 15°
 sous H₀ = 736^{mm},9.

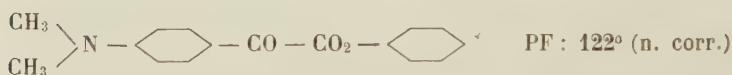
	Calculé pour C ₃₁ H ₄₁ N ₃ O ₂	Trouvé
C %.....	76,30	76,24
H %.....	8,49	8,51
N %.....	8,63	8,53

**Condensation de l'oxalate de phényle
avec la diméthylaniline**

L'oxalate de phényle, que nous avons préparé par la méthode

de Nencki (1), ne se dissout pas dans l'éther anhydre. Avec les proportions de réactifs que nous avons indiquées au début de notre travail, la majeure partie de l'oxalate reste à l'état solide. Nous avons pris soin d'agiter énergiquement les ballons où s'effectuaient les condensations, pour faciliter un contact intime des réactifs ; mais nous n'avons observé, malgré tout, que des rendements assez médiocres.

Diméthylparamidophénylglyoxylate de phényle



Nous l'avons obtenu avec un rendement de 37 % du rendement théorique. C'est un produit jaune soluble dans les réactifs organiques usuels. Il se dépose de sa solution alcoolique chaude en petits cristaux jaunes fondant à 122° .

Analyses

0^{gr},2402 de substance ont donné 0^{gr},6247 de CO₂ et 0^{gr},1220 de H₂O.
 0^{gr},2845 — — — 14^{cc} de N mesuré humide à 18
 sous H₀ = 738^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	Trouvé
C %	71,32	70,93
H %	5,62	5,68
N % ..	5,21	5,49

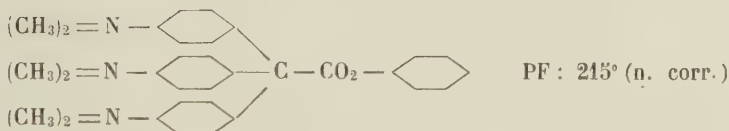
Tétraméthyldiparamidophénylglycolate de phényle

Bien que la formation de ce produit ne soit absolument pas douteuse, puisqu'il constitue un terme intermédiaire entre les premier et troisième termes de condensation que nous avons obtenus, nous n'avons pu cependant l'isoler en quantité appré-

(1) NENCKI. — *Journal für praktische Chemie*, t. XXV, p. 273 : Ueber die Verbindungen der ein und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen.

ciable. Nous ne nous sommes pas attardé à rechercher un mode opératoire qui nous eût permis de l'obtenir avec de bons rendements ; ce n'était pas là notre but principal.

Hexaméthyltriparamidophénylacétate de phényle



Nous l'avons préparé avec un rendement de 63 %. Il cristallise, par précipitation de sa solution benzénique concentrée au moyen de l'alcool à 95° bouillant, en fines aiguilles fondant à 215°. Très soluble dans le benzène et ses homologues, peu dans l'alcool froid, l'éther et la ligroïne.

Analyses

0^{gr},3338 de substance ont donné 0^{gr},9512 de CO₂ et 0^{gr},2204 de H₂O.
 0^{gr},1942 — — — 15^{cc},2 de N mesuré humide à 19°
 sous H₀ = 745^{mm},4.

	Calculé pour C ₃₂ H ₃₅ N ₃ O ₂	Trouvé
C%	77,81	77,72
H%	7,16	7,38
N%	8,53	8,77

DEUXIÈME PARTIE

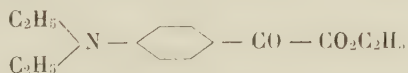
Produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diétylaniline et la diphenylamine, en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Nous nous sommes proposé, dans cette seconde partie de notre travail, de continuer à généraliser la faculté de condensation des amines tertiaires avec les éthers oxaliques. Dans ce but, nous avons substitué, à la diméthylaniline, la diétylaniline. Nous nous sommes, en outre, adressé à une amine secondaire : la diphenylamine.

I. Cas de la diétylaniline

Nous avons eu recours aux modes opératoires décrits précédemment, pour la préparation de chacun des termes de condensation des éthers oxaliques avec la diétylaniline que nous allons décrire.

Diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle



Proportions de réactifs mises en œuvre :

29 ^{gr} ,7 d'oxalate d'éthyle	} dissous dans 150 gr.
59 ^{gr} ,6 de diétylaniline	
} d'éther anhydre.	
80 gr. de chlorure d'aluminium dissous dans 150 gr. d'éther anhydre.	

La réaction se borne, dans ce cas, à la formation du premier produit de condensation presque exclusivement. L'éther glycolique ne se forme pour ainsi dire pas ; on n'observe, en effet, à la décomposition par la glace du produit de la réaction, qu'une teinte verdâtre de la solution aqueuse tirant légèrement sur le bleu. Nous avons d'ailleurs obtenu, à la suite de plusieurs expériences, un rendement moyen de 85 % du rendement théorique. Dans plusieurs cas, nous avons même atteint le chiffre de 90 %. Le produit recherché se présente sous forme d'une huile jaune, assez visqueuse à la température ordinaire, et ne cristallisant pas par refroidissement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. La distillation dans le vide altère le diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle ; il passe aux environs de 240°, sous une pression de 18 millimètres.

Analyses

0^{gr},3102 de substance ont donné 0^{gr},7636 de CO₂ et 0^{gr},2157 de H₂O.
 0^{gr},2337 — — — 11^{cc},8 de N mesuré humide à 16
 sous H₀ = 741^{mm},5.

	Calculé pour C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	Trouvé
C%	67,40	67,31
H%	7,69	7,77
N%	5,63	5,71

Nous avons également condensé les oxalates de méthyle, de propyle, d'isobutyle et d'amyle dans les mêmes conditions que l'oxalate d'éthyle.

Les rendements en éthers glyoxyliques ont été les suivants .
 Cas de l'oxalate de méthyle : 64 % du rendement théorique
 — propyle : 72 % —
 — d'isobutyle : 76 % —
 — d'amyle : 69 % —

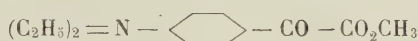
Ces produits se présentent, comme le diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle, sous forme d'huiles jaunes, ne cristallisant pas dans le mélange glace et sel, et distillant sous une pression de 16 à 17 millimètres en se décomposant partiellement.

Le diéthylparamidophénylglyoxylate de méthyle passe à 215°

—	de propyle passe vers 248°	
—	d'isobutyle	— 251°
—	d'amyle	— 257°

Analyses

Diéthylparamidophénylglyoxylate de méthyle



0^{gr},3012 de substance ont donné 0^{gr},7312 de CO₂ et 0^{gr},2002 de H₂O.

0^{gr},2574 — — 14^{cc},1 de N mesuré humide à 18°

sous H₀ = 749^{mm},1.

	Calculé pour C ₁₃ H ₁₇ NO ₃	Trouvé
C %	66,32	66,21
H %	7,29	7,43
N %	5,96	6,20

Diéthylparamidophénylglyoxylate de propyle



0^{gr},1869 de substance ont donné 0^{gr},4675 de CO₂ et 0^{gr},1365 de H₂O.

0^{gr},3104 — — 15^{cc},1 de N mesuré humide à 19°

sous H₀ = 748^{mm},4.

	Calculé pour C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	Trouvé
C %	68,37	68,22
H %	8,05	8,17
N %	5,33	5,51

Diéthylparamidophénylglyoxylate d'isobutyle

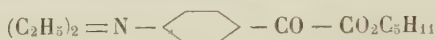


0^{gr},2172 de substance ont donné 0^{gr},5496 de CO₂ et 0^{gr},1632 de H₂O.

0^{gr},2408 de substance ont donné 11^{cc},1 de N mesuré humide à 18° sous H₀ = 748^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₆ H ₂₃ NO ₃	Trouvé
C %	69,24	69,01
H %	8,37	8,44
N %	5,06	5,21

Diéthylparamidophénylglyoxylate d'amyle



0^{gr},2035 de substance ont donné 0^{gr},5212 de CO₂ et 0^{gr},1595 de H₂O.
0^{gr},2612 — — — 11^{cc},5 de N mesuré humide à 18° sous H₀ = 748^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₇ H ₂₅ NO ₃	Trouvé
C %	70,03	69,85
H %	8,66	8,76
N %	4,82	4,98

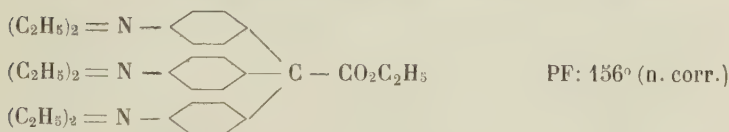
Tétraéthylldiparamidophénylglycolate d'éthyle



Nous ne sommes pas arrivé à isoler ce produit. Le procédé de condensation spécial à ce terme donne trop peu d'éther glycolique pour que l'on puisse songer à l'extraire par la méthode décrite. On trouve, par contre, dans la solution étherée une quantité de diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle et d'hexaéthyltriparamidophénylacétate d'éthyle, correspondant, à peu de chose près, à la quantité d'éther oxalique mise en jeu. Toutefois, la formation du second terme n'est pas niable. Elle est d'ailleurs nécessaire, puisque ce dernier constitue l'intermédiaire entre les premier et troisième termes que nous avons obtenus; en outre, la coloration bleue que nous avons toujours observée lors de la décomposition par de la glace du produit

de la réaction suffit, par analogie avec les autres préparations, à nous en assurer.

Hexaéthyltriparamidophénylacétate d'éthyle



La préparation de ce composé, conduite suivant la méthode habituelle, nous a permis de constater un rendement de 82 à 85 % du rendement théorique.

L'hexaéthyltriparamidophénylacétate d'éthyle se présente sous forme de petits cristaux incolores fondant à 156°; il possède les mêmes caractères de solubilité que le dérivé correspondant obtenu par M. Guyot, avec la diméthylaniline.

Analyses

0^{gr},2207 de substance ont donné 0^{gr},6213 de CO₂ et 0^{gr},1789 de H₂O.
 0^{gr},1925 — — — 14^{cc} de N mesuré humide à 16°
 sous H₀ = 740^{mm}.

	Calculé pour C ₃₄ H ₄₇ N ₃ O ₂	Trouvé
C%	77,04	76,78
H%	8,96	9,08
N%	7,95	8,21

II. — Cas de la diphenylamine

Jusqu'ici, nous ne nous sommes occupé que des condensations où interviennent des amines tertiaires. Il nous a paru intéressant, pour contribuer davantage à la généralisation des résultats obtenus, de faire entrer en jeu une amine secondaire. L'exemple qui va suivre nous donne lieu de croire que, sous l'influence du chlorure d'aluminium, les amines secondaires sont capables de réagir sur l'oxalate d'éthyle, à la manière des

amines tertiaires, et de donner les mêmes termes de condensation : éthers glyoxylique, glycolique et triphénylacétique. Nous avons choisi, pour effectuer nos recherches dans cette voie, la diphénylamine et l'oxalate d'éthyle.

La diphénylamine n'étant pas entraînable par la vapeur d'eau, nous n'avons pu recueillir le phénylparamidophénylglyoxylate d'éthyle lui-même. Nous l'avons saponifié par action de la soude caustique à 10 %, en présence de la diphénylamine en excès ; on chauffe quelque temps au bain-marie et, par refroidissement, la diphénylamine se prend en masse cristalline. Après essorage, la solution alcaline est neutralisée par l'acide acétique et traitée par une solution de sulfate de cuivre. En opérant à froid et avec précautions, on observe un précipité jaune, se transformant d'ailleurs presque immédiatement et instantanément, sous l'action de la chaleur, en un précipité rouge qui constitue le sel cuivrique de l'acide phénylparamidophénylglyoxylique. C'est un produit insoluble dans l'eau et les véhicules organiques, qu'il convient de transformer en sel alcalin soluble et de régénérer plusieurs fois, pour éliminer les dernières traces de diphénylamine.

En prenant les proportions habituelles, autrement dit en introduisant en mince filet 29 gr. 7 d'oxalate d'éthyle et 68 grammes de diphénylamine dissous dans 150 grammes d'éther anhydre, dans une solution de 80 grammes de chlorure d'aluminium dans 150 grammes d'éther anhydre, et en opérant à froid, nous avons observé une réaction peu vive. Le contenu du ballon prend une teinte rougeâtre ; mais, contrairement à ce qui se passe dans les autres cas de condensation vus précédemment, l'échauffement produit par la réaction ne va pas jusqu'à provoquer l'ébullition de l'éther. L'obtention du sel de cuivre nous a permis de constater un rendement de 22 à 25 %. En élevant la température et en prolongeant la durée de contact des réactifs, on favorise la condensation. En chauffant quatre à cinq heures au bain-marie et au réfrigérant ascendant, nous sommes arrivé à un rendement voisin de 35 % du rendement théorique.

Il nous a paru intéressant de rechercher un mode opératoire nous permettant d'obtenir un chiffre plus élevé. Nous y sommes parvenu en effectuant la condensation de la façon suivante :

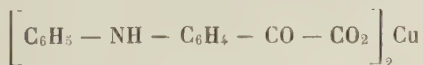
29 gr. 7 d'oxalate d'éthyle et 68 grammes de diphénylamine sont dissous dans 200 grammes d'éther anhydre ; on y ajoute, par petites portions et en agitant énergiquement le ballon, 100 grammes de chlorure d'aluminium finement pulvérisé ; on chauffe au bain-marie et au réfrigérant ascendant plusieurs heures. Nous avons trouvé que cette modification portait le rendement en éther glyoxylique à 72 ou 75 %. Dans certaines expériences, nous avons même observé le chiffre de 80 %.

Le second terme se forme également par la méthode générale que nous avons utilisée pour la préparation des éthers tétraalcoldiparamidophénylglycoliques, mais en très faible quantité, et il semble bien que la réaction ne va pas plus loin. Nous n'avons pu isoler le second terme et nous n'avons pas tenté la préparation du troisième. Aussi bien l'élimination de la diphénylamine, qui doit forcément être en excès, nous était-elle impossible par des méthodes courantes.

Comme on le verra plus loin, le phénylparamidophénylglyoxylate de cuivre nous conduit à l'acide phénylparamidophénylglyoxylique. Cet acide, soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique pur et sec, en présence d'alcool éthylique, s'éthérifie et doit régénérer l'éther primitif, que la diphénylamine ne nous permettait pas d'isoler à l'état pur lors de sa préparation.

Nous avons obtenu une huile jaune, très visqueuse à la température ordinaire, ne cristallisant pas dans le mélange réfrigérant glace et sel, et distillant dans le vide au-dessus de 300° avec décomposition, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir ce composé à l'état de pureté voulu pour en faire l'analyse et en préparer quelques dérivés.

Analyses du phénylparamidophénylglyoxylate de cuivre



0^{gr},4321 de substance ont donné 0^{gr}9731 de CO₂ et 0^{gr}1409 de H₂O.
 0^{gr},3027 — — 14^{cc} de N mesuré humide à 17° sous
 H₀ = 748^{mm},7.

	Calculé pour C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₆ Cu	Trouvé
C %	61,77	61,42
H %	3,71	3,64
N %	5,16	5,26

Dosage du cuivre

0^{gr},5543 de substance ont donné 0^{gr}0802 de CuO.

	Calculé pour C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₆ Cu	Trouvé
Cu %	11,69	11,37

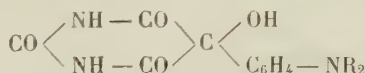
TROISIÈME PARTIE

Étude des éthers et des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques

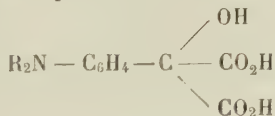
Nous ne connaissons jusqu'à présent que deux procédés de préparation des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques ou de leurs éthers : l'un, déjà très ancien, dû à Michler et Hanhardt (1), consiste à condenser les éthers chloroxaliques avec les amines tertiaires :



l'autre, beaucoup plus général et de date plus récente, fait l'objet du brevet allemand n° 117021 (2) ; il prend comme point de départ les produits de condensation que forme l'alloxane avec les amines aromatiques. Ces produits de condensation, qui répondent à la formule générale :



se scindent sous l'influence des alcalis en NH_3 , CO_2 et acides paramidophényltartriques :



(1) MICHLER und HANHARDT. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. X, p. 2081, 10 décembre 1877 : Ueber Dimethylamidophenylglyoxalsäure.

(2) FRIEDLAENDER. — *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*, t. VI, 1900-1902, p. 166 et suivantes : Verfahren zur Darstellung von paraminophenylglyoxylsäure, deren Substitutionsprodukten und Homologen.

lesquels, traités par les oxydants, perdent une molécule d'eau et une molécule d'acide carbonique, et donnent les acides paramidophénylgyoxyliques correspondants.

Nous croyons que notre procédé aux éthers oxaliques constitue un progrès et rendra plus facilement accessible la majeure partie des termes de la série des éthers et des acides glyoxyliques.

Acide diméthylparamidophénylgyoxylique



Les éthers glyoxyliques de formule



que nous avons décrits dans la première partie de notre travail, conduisent avec la plus grande facilité à l'acide diméthylparamidophénylgyoxylique. Il suffit, en effet, de traiter ces éthers par un alcali caustique en solution à 10 % et de chauffer environ un quart d'heure au bain-marie, pour obtenir une saponification intégrale. On acidule par l'acide acétique jusqu'à réaction légèrement acide, et on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. L'acide diméthylparamidophénylgyoxylique se précipite en fins feuillets d'un jaune d'or, qui, par quelques cristallisations dans l'alcool à 95°, donnent un produit tout à fait pur, se décomposant vers 194-195°. Le rendement est pratiquement quantitatif. Cet acide fut déjà obtenu par la méthode Michler et Hanhardt, puis par décomposition de l'acide diméthylparamidophényltartrique.

C'est un produit peu soluble dans l'eau à froid, davantage à chaud.

Solubilité dans l'eau à 25° : 1 gr. 738 par litre.

Il est, par contre, facilement soluble dans le benzène et ses homologues, l'acide acétique, ainsi que dans l'alcool à 95° chaud.

Analyses

0^{gr},1872 de substance ont donné 0^{gr},4252 de CO₂ et 0^{gr},0984 de HO₂.
 0^{gr},2327 — — 15^{cc} de N mesuré humide à 16° sous
 H₀ = 755^{mm},6.

	Calculé pour C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	Trouvé
C %	62,12	61,94
H %	5,75	5,88
N %	7,26	7,43

Cryoscopie

0^{gr},3778 de substance dissous dans 19^{gr}64 de benzène ont provoqué
 un abaissement de 0°,48.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire	193	200

Sels

de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique

Nous avons préparé la majeure partie des sels de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique. Lorsqu'ils ne renferment pas d'eau de cristallisation, ce sont des produits dont la couleur varie du jaune pâle au jaune rougeâtre. Pour obtenir ces sels, nous avons procédé de la façon suivante :

Un poids donné d'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle est saponifié par la soude caustique en solution à 10 % en léger excès. On ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide, et dans la liqueur bouillante on verse la solution du sel métallique que l'on veut transformer. On obtient immédiatement un précipité cristallin du diméthylparamidophénylglyoxylate correspondant ; si les liqueurs sont suffisamment étendues, le produit recherché se dépose en beaux cristaux. Certains de ces sels renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent totalement à 130°, température à laquelle ils ne sont pas décomposés. Nous allons décrire quelques-uns de ces sels.

Sel de sodium. — Le diméthylparamidophénylglyoxylate de sodium se dépose de ses solutions aqueuses en paillettes légèrement jaunâtres répondant à la formule :



A 125°, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation pour donner une poudre cristalline presque blanche.

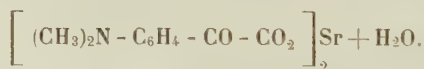
Dosage de l'eau de cristallisation

2 ^{gr} ,8178 de substance ont perdu, à 125°, 0 ^{gr} ,5654 d'eau.		
D'où :		
	Calculé pour la formule	
	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CO}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$	Trouvé
Perte %...	20.07	20.05

Dosage du métal

0 ^{gr} ,4321 de substance desséchée à 125° ont donné 0 ^{gr} ,1413 de SO ₄ Na ₂ .		
Calculé pour la formule		
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Na}$		
Na %	10,71	Trouvé
		10,60

Sel de strontium. — Le diméthylparamidophénylglyoxylate de sodium en solution fortement acétique donne, par double décomposition avec le chlorure de strontium, un précipité constitué par de fines aiguilles jaunâtres répondant à la formule



Cette eau de cristallisation s'élimine totalement à 110°. On peut également éliminer l'eau de cristallisation en dissolvant le produit ci-dessus dans l'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, on obtient de belles paillettes jaunes correspondant à la formule :

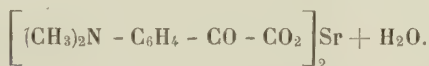


Dosage de l'eau de cristallisation

0^{gr},2426 de substance ont perdu, à 110°, 0^{gr},0090 d'eau.

D'où :

Calculé pour la formule

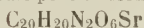


Perte %	3,67	Trouvé 3,70
---------------	------	----------------

Dosage du métal

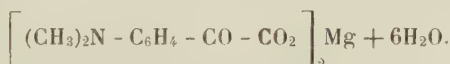
0^{gr},5228 de substance desséchée à 110° ont donné 0^{gr},1596 de CO₃Sr.

Calculé pour la formule



Sr %	18,57	Trouvé 18,12
------------	-------	-----------------

Sel de magnésium. — Le diméthylparamidophénylglyoxylate de magnésium se dépose lorsqu'on précipite le sel de sodium correspondant par le sulfate de magnésium en paillettes blanches tirant légèrement sur le jaune. Ces paillettes répondent à la formule :



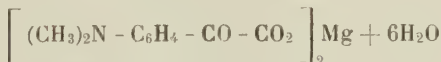
Cette eau s'élimine totalement à l'étuve à 105°. Le diméthylparamidophénylglyoxylate de magnésium sans eau de cristallisation se présente alors en petits cristaux d'un beau jaune.

Dosage de l'eau de cristallisation

0^{gr},1636 de substance ont perdu, à 105°, 0^{gr},0346 d'eau.

D'où :

Calculé pour la formule

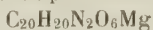


Perte %	20,92	Trouvé 20,88
---------------	-------	-----------------

Dosage du métal

0^{gr},6381 de substance ont donné 0^{gr},0614 de MgO.

Calculé pour la formule



Mg %	5,96	Trouvé 5,80
------------	------	----------------

Les sels alcalino-terreux de l'acide diméthylparamidophényl-glyoxylique sont solubles dans l'eau bouillante, de même dans l'alcool à 95° chaud.

Ils sont également fort solubles dans l'acide acétique.

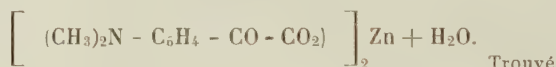
Sel de zinc. — Le sulfate ou le chlorure de zinc précipite le diméthylparamidophénylglyoxylate de sodium pour donner le sel de zinc correspondant. On obtient ce produit en petits cristaux d'un beau jaune d'or et renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Il faut chauffer assez longtemps à 130° pour l'éliminer.

Dosage de l'eau de cristallisation

3^{gr},8739 de substance ont perdu, à 130°, 0^{gr},1507 d'eau.

D'où :

Calculé pour la formule :

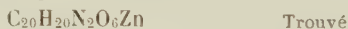


Perte %	3,85	Trouvé
		3,89

Dosage du métal

0^{gr},3736 de substance ont donné 0^{gr},1022 de ZnO.

Calculé pour la formule



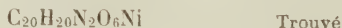
Zn %	14,54	Trouvé
		14,31

Sel de nickel. — S'obtient par la méthode habituelle et cristallise sans molécule d'eau. Sel jaune, devenant jaune brun à 100° et reprenant sa couleur primitive par refroidissement.

Dosage du métal

0^{gr},7128 de substance ont donné 0^{gr},1186 de NiO.

Calculé pour la formule



Ni %	13,25	Trouvé
		12,96

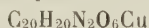
Sel de cuivre. — Le diméthylparamidophénylglyoxylate de cuivre s'obtient difficilement cristallisé. Une solution étendue et

bouillante de sulfate de cuivre précipite l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique de ses solutions alcalines sous forme de sel de cuivre, jaune brun, cristallin et ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

Dosage du métal

0^{gr},6288 de substance ont donné 0^{gr},1105 de CuO.

Calculé pour la formule



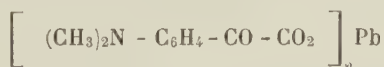
Trouvé

Cu %

14,20

14,04

Sel de plomb.— A l'ébullition, une solution acétique d'acétate de plomb précipite le diméthylparamidophénylglyoxylate de sodium sous forme de sel de plomb correspondant, cristallisant vraisemblablement avec plusieurs molécules d'eau. Le sel rouge ainsi obtenu se transforme peu à peu, par simple refroidissement, en un sel de nuance jaune qui, laissé à l'air libre, perd encore de l'eau de cristallisation. Cette eau ne s'élimine totalement qu'à 120°. Les cristaux se transforment en une poudre d'un jaune orangé assez pâle répondant à la formule :



Nous n'avons pu, dans ce cas, saisir de termes renfermant un nombre défini de molécules d'eau de cristallisation.

Dosage du métal

0^{gr},3624 de substance séchée à 120° ont donné 0^{gr},1352 de PbO.

Calculé pour la formule



Trouvé

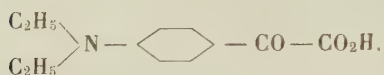
Pb %

34,99

34,64

Les sels précédents de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique et ceux qui rentrent dans la même catégorie sont, à part le groupe du cuivre, solubles dans l'eau bouillante additionnée d'acide acétique.

Acide diéthylparamidophénylglyoxylique



Nous sommes parti, pour préparer cet acide, de l'éther éthylique correspondant. Il suffit, en principe, d'opérer comme pour la préparation de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique.

Mais, dans ces conditions, l'acide qui nous occupe dans le cas présent se précipite le plus généralement sous forme d'une huile, laquelle ne se transforme que très lentement en cristaux, assez volumineux d'ailleurs. Pour éviter cette difficulté, nous avons opéré de la façon suivante :

Le diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle est saponifié au bain-marie et en solution aqueuse diluée par de la soude caustique en léger excès. La saponification terminée, on acidule la liqueur encore chaude par de l'acide acétique jusqu'à réaction très franchement acide ; puis, maintenant la température vers 100°, on ajoute goutte à goutte une solution étendue de sulfate de zinc. La liqueur se remplit peu à peu de petits cristaux jaunes orangés. On laisse refroidir, on essore, on lave avec soin les cristaux sur l'essoreuse, à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther ; la poudre cristalline jaune ainsi obtenue est mise à digérer au bain-marie, avec un léger excès d'une solution de carbonate de sodium à deux molécules par litre. Il y a double décomposition : formation de carbonate de zinc, que l'on sépare par essorage, et de diéthylparamidophénylglyoxylate de sodium, qui se trouve dans la liqueur essorée. Cette dernière, refroidie, est additionnée goutte à goutte d'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique à deux molécules par litre. Dès l'apparition d'un trouble persistant, on amorce et on continue à précipiter. L'acide se dépose aussitôt en beaux feuillets dont la quantité augmente, si l'on a soin d'abandonner le vase à précipiter dans l'eau glacée pendant quelques heures. Le rendement est d'environ 90 % du rendement théorique.

L'acide diéthylparamidophénylglyoxylique fond avec décomposition de 114 à 116°. Il est soluble dans le benzène, l'alcool à 95°, l'acide acétique, la ligroïne ; sa solubilité dans l'eau froide est moindre que celle de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique ; par contre, elle est plus grande dans l'eau bouillante.

Solubilité dans l'eau à 25° : 1 gr. 350 par litre.

Analyses

0^{gr},2341 de substance ont donné 0^{gr},5573 de CO₂ et 0^{gr},1454 de H₂O.
 0^{gr},2056 — — — 11^{cc},9 de N mesuré humide à 20°
 sous H₀ = 747^{mm},3.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Trouvé
C %	65,10	64,92
H %	6,84	6,94
N %	6,34	6,47

Cryoscopie

0^{gr},4424 de substance dissous dans 19^{gr},88 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,48.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	221	231

Sels de l'acide diéthylparamidophénylglyoxylique

Cet acide donne des sels cristallisés présentant les mêmes colorations, bien qu'un peu plus vives généralement, et une solubilité dans l'eau plus grande que celle des sels analogues de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique.

Les procédés permettant de les préparer sont, de tous points, identiques à ceux que nous avons déjà décrits.

Parmi ces sels, nous ne mentionnerons que ceux de zinc et de cuivre.

Sel de zinc. — Le diéthylparamidophénylglyoxylate de zinc cristallise en feuillets jaunes orangés, assez solubles dans l'eau, et renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

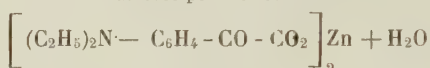
Cette eau ne s'élimine complètement que par un chauffage prolongé à l'étuve à 125°, et le sel prend une coloration jaune franc.

Dosage de l'eau de cristallisation

1^{gr},3381 de substance ont perdu, à 125°, 0^{gr},0451 d'eau.

D'où :

Calculé pour la formule



Trouvé

Perte %	3,44	3,37
---------------	------	------

Dosage du métal

0^{gr},5328 de substance séchée à 125° ont donné 0^{gr},0848 de ZnO.

Calculé pour la formule



Trouvé

Zn %	12,93	12,78
------------	-------	-------

Sel de cuivre. — Le diéthylparamidophénylglyoxylate de cuivre se présente sous forme de petits cristaux bruns, très peu solubles dans l'eau, et ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

Dosage du métal

0^{gr},4076 de substance ont donné 0,0635 de CuO.

Calculé pour la formule



Trouvé

Cu %	12,62	12,45
------------	-------	-------

Acide phénylparamidophénylglyoxylique



Dans le brevet allemand n° 117.021, que nous avons déjà mentionné, les auteurs déclarent n'avoir pu obtenir cet acide à

partir de l'acide phénylparamidophényltartrique que sous forme d'une huile visqueuse et d'un rouge jaunâtre.

En mettant à digérer au bain-marie le phénylparamidophénylglyoxylate de cuivre, que nous avons mentionné à la fin de la seconde partie de notre travail, avec une solution de carbonate de sodium en très léger excès, en neutralisant exactement par l'acide acétique, après double décomposition et filtration, l'excès de carbonate, puis en traitant la liqueur froide par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, nous avons obtenu immédiatement l'acide phénylparamidophénylglyoxylique cristallisé en fines aiguilles rouges tirant légèrement sur le jaune et fondant avec décomposition vers 140°.

C'est un produit très soluble dans les dissolvants organiques habituels; peu soluble dans l'eau à froid; il l'est plus à chaud.

Solubilité dans l'eau à 25° : 1 gr. 146 par litre.

Nous l'avons purifié par cristallisation, en le laissant déposer de sa solution chaude dans l'alcool méthylique étendu d'un tiers de son volume d'eau.

Analyses

0^{gr},1754 de substance ont donné 0^{gr},4490 de CO₂ et 0^{gr},0727 de H₂O.

0^{gr},3778 — — 20^{cc} de N mesuré humide à 17° sous H₀ = 748^{mm},5.

	Calculé pour C ₁₄ H ₁₁ NO ₃	Trouvé
C %	69,66	69,81
N %	4,60	4,63
H %	5,82	6,01

Cryoscopie

0^{gr},3636 de substance dissous dans 19^{gr},58 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,39.

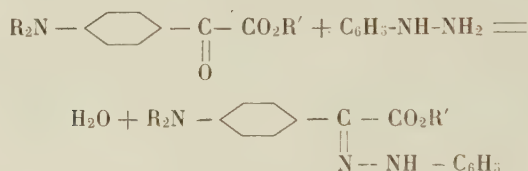
	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	241	238

Phénylhydrazones, hydrazones et semicarbazones des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques et de leurs éthers

Les acides et les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques renferment, dans leur molécule, une fonction CO susceptible de fournir les dérivés habituels de la fonction cétone.

I. Action de la phénylhydrazine

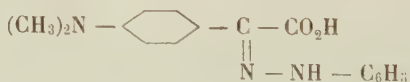
La phénylhydrazine réagit, en effet, sur les acides et les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques, pour donner les phénylhydrazones correspondantes conformément à l'équation générale :



Nous avons procédé, pour ces préparations, de la façon habituelle : l'acide ou l'éther glyoxylique est dissous, d'une part, dans l'alcool à 95° chaud ; la phénylhydrazine est dissoute, d'autre part, dans l'acide acétique froid et étendu. Les deux liqueurs sont mélangées et mises au bain marie environ un quart d'heure. On obtient par refroidissement, dans la majeure partie des cas, un produit cristallisé et pur.

Nous ne signalerons ici que quelques-uns des termes obtenus dans cette série :

La *phénylhydrazone de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique* se présente sous forme de petits cristaux jaunes orangés fondant vers 179°-180°, en se décomposant rapidement. Elle répond à la formule :



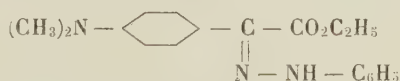
C'est un produit pratiquement insoluble à froid dans les réactifs organiques usuels, peu soluble à chaud dans l'alcool à 95°, le benzène et l'éther.

Analyses

0^{gr},3188 de substance ont donné 0^{gr},7895 de CO₂ et 0^{gr},1758 de H₂O.
 0^{gr},1644 — — — 22^{cc} de N mesuré humide à 18° sous
 H₀ = 744^{mm},8.

	Calculé pour	Trouvé
	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂	
C %.....	66,77	67,54
H %.....	6,06	6,16
N %.....	14,86	15,06

La *phénylhydrazone du diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle* est constituée par de fines aiguilles, d'un jaune verdâtre, donnant quelque peu l'illusion d'une certaine fluorescence. Elle fond à 96° et répond à la formule :



Analyses

0^{gr}, 2718 de substance ont donné 0^{gr},6902 de CO₂ et 0^{gr},1671 de H₂O.
 0^{gr},2116 — — — 25^{cc},2 de N mesuré humide à 16°
 sous H₀ = 754^{mm},8.

	Calculé pour	Trouvé
	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₂	
C %.....	69,37	69,25
H %.....	6,81	6,87
N %.....	13,52	13,72

Cryoscopie

0^{gr},3272 de substance, dissous dans 19^{gr},73 de benzène, ont provoqué un abaissement de 0°,26.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	311	318

La *phenylhydrazone du diméthylparamidophénylglyoxylate de*

propyle se présente en aiguilles d'un beau jaune d'or fondant à 64° Elle répond à la formule :



Analyses

0^{gr},1864 de substance ont donné 0^{gr},4774 de CO₂ et 0^{gr},1213 de H₂O.
 0^{gr},2032 — — — 23^{cc},4 de N mesuré humide à 17°
 sous H₀ = 750^{mm},1.

	Calculé pour C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	70,07	69,84
H %	7,14	7,28
N %	12,94	13,12

La phénylhydrazone du diméthylparamidophénylgyoxylate d'isobutyle s'obtient sous forme de minuscules aiguilles fondant à 86° et présentant une coloration jaune franc. Elles répondent à la formule :



Analyses

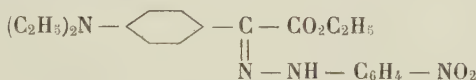
0^{gr},1728 de substance ont donné 0^{gr},4472 de CO₂ et 0^{gr},1170 de H₂O,
 0^{gr},2284 — — — 25^{cc},5 de N mesuré humide à 19°
 sous H₀ = 747^{mm},3.

	Calculé pour C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	70,71	70,58
H %	7,44	7,57
N %	12,41	12,55

Ces phénylhydrazones sont bien solubles dans l'alcool à 95°, le benzène et ses homologues, l'éther et le sulfure de carbone.

En faisant réagir la paranitrophénylhydrazine sur le diéthyl-

paramidophénylglyoxylate d'éthyle, nous avons obtenu la *para nitrophénylhydrazone* correspondante cristallisée en magnifiques aiguilles rouges à reflets mordorés et fondant à 137°. Elle est un peu moins soluble que les phénylhydrazones précédentes dans les dissolvants organiques habituels, et répond à la formule :



Analyses

0^{gr},2118 de substance ont donné 0^{gr},4834 de CO₂ et 0^{gr},1225 de H₂O.
 0^{gr},1748 — — — 22^{cc},8 de N mesuré humide à 17°
 sous H₀ = 747^{mm},8.

	Calculé pour C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₄	Trouvé
C %	62,43	62,25
H %	6,30	6,47
N %	14,60	14,82

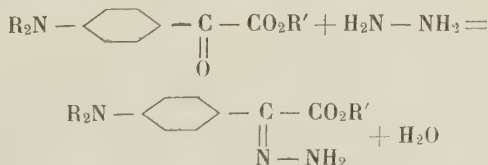
Cryoscopie

0^{gr},5612 de substance dissous dans 19^{gr},34 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,37.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	384	392

II. Action de l'hydrazine

L'hydrazine donne, avec les acides et les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques, des hydrazones par perte d'une molécule d'eau et fixation du groupement = N — NH₂ sur le carbone cétonique.



Pratiquement, pour préparer ces hydrazones, on peut employer le sulfate d'hydrazine que l'on dissout dans l'eau; on introduit dans cette solution une quantité d'acétate de sodium correspondant à l'acidité résultant de l'hydrolyse du sulfate d'hydrazine. On ajoute cette liqueur à une quantité équimoléculaire d'acide ou d'éther glyoxylique en solution alcoolique bouillante. On obtient par refroidissement, et parfois après un temps assez long, un précipité cristallisé constitué par l'hydrazone recherchée. L'hydrate d'hydrazine peut être substitué très avantageusement au sulfate.

L'hydrazone de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique :



se présente sous forme de petits cristaux jaunes orangés, fondant avec décomposition vers 150°.

Analyses

0^{gr},2246 de substance ont donné 0^{gr},4750 de CO₂ et 0^{gr},1281 de H₂O.
0^{gr},1684 — — — 30^{cc},2 de N mesuré humide à 16°
sous H₀ = 750^{mm},3.

	Calculé pour C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	57,90	57,67
H %	6,33	6,38
N %	20,32	20,53

L'hydrazone de l'acide diéthylparamidophénylglyoxylique :



est constituée par de petits cristaux d'un rouge brique, se décomposant vers 110°, température voisine de celle où l'acide diéthylparamidophénylglyoxylique lui-même se décompose.

Analyses

0^{gr},2088 de substance ont donné 0^{gr},4668 de CO₂ et 0^{gr},1375 de H₂O.
 0^{gr},1336 — — — 21^{cc},1 de N mesuré humide à 15
 sous H₀ = 746^{mm},4.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	Trouvé
C %.....	61,20	60,97
H %.....	7,29	7,36
N %.....	17,90	18,07

Les hydrazones des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques sont peu solubles dans l'alcool à 95° froid, elles le sont plus à chaud. Elles sont peu solubles également dans le benzène et ses homologues même à chaud, et totalement insolubles dans l'éther et la ligroïne.

Les hydrazones des éthers éthylique, propylique, isobutylique et amylique de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique se présentent sous forme de petits cristaux dont la coloration jaune augmente d'intensité avec le poids de la molécule.

L'hydrazone de l'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle :



fond à 137°.

Analyses

0^{gr},2527 de substance ont donné 0^{gr},5660 de CO₂ et 0^{gr},1637 de H₂O.
 0^{gr},1536 — — — 25^{cc} de N mesuré humide à 18°
 sous H₀ = 746^{mm},2.

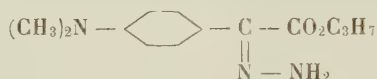
	Calculé pour C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	Trouvé
C %.....	61,20	61,08
H %.....	7,29	7,25
N %.....	17,90	18,12

Cryoscopie

0^{gr},4088 de substance dissous dans 19^{gr},66 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,44.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	235	236

L'hydrazone de l'éther diméthylparamidophénylglyoxylate de propyle :



fond à 135°.

Analyses

0^{gr},2232 de substance ont donné 0^{gr},5110 de CO₂ et 0^{gr},1556 de H₂O.
 0^{gr},1246 — — — 19^{cc} de N mesuré humide à 20°
 sous H₀ = 747^{mm},7.

	Calculé pour C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	62,57	62,44
H %	7,69	7,80
N %	16,89	17,06

L'hydrazone de l'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'isobutyle :



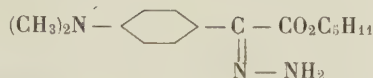
fond à 134°.

Analyses

0^{gr},3347 de substance ont donné 0^{gr},7806 de CO₂ et 0^{gr},2430 de H₂O.
 0^{gr},1354 — — — 19^{cc},3 de N mesuré humide à 18°
 sous H₀ = 748^{mm},6.

	Calculé pour C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	63,79	63,61
H %	8,05	8,12
N %	15,99	16,13

L'hydrazone de l'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'amyle :



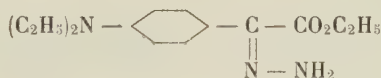
fond à 132°-133°.

Analyses

0^{gr},2180 de substance ont donné 0^{gr},5171 de CO₂ et 0^{gr},1646 de H₂O.
 0^{gr},1375 — — 18^{cc},5 de N mesuré humide à 17°
 sous H₀ = 748^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	64,90	64,69
H %	8,37	8,44
N %	15,18	15,34

L'hydrazone de l'éther diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle :



se présente en larges aiguilles rouges jaunâtres commençant à se décomposer vers 130°.

Analyses

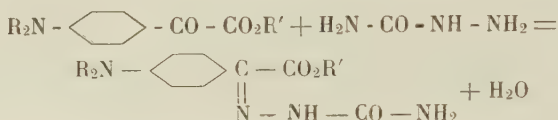
0^{gr},2265 de substance ont donné 0^{gr},5277 de CO₂ et 0^{gr},1642 de H₂O.
 0^{gr},1622 — — 23^{cc},3 de N mesuré humide à 19°
 sous H₀ = 744^{mm},7.

	Calculé pour C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₂	Trouvé
C %	63,79	63,54
H %	8,05	8,11
N %	15,99	16,09

Ces produits sont solubles à froid et surtout à chaud dans l'éther, le benzène et l'alcool à 95°. Ils sont, par contre, insolubles dans la ligroïne.

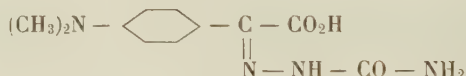
III. Action de la semicarbazide

Les semicarbazones des acides et des éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques se forment d'après la réaction générale :



L'acide ou l'éther dialcoylparamidophénylglyoxylique à traiter est dissous dans l'alcool à 95° bouillant. On y ajoute une solution alcoolique très étendue du chlorhydrate de semicarbazide en quantité équimoléculaire et d'acétate de sodium correspondant à ce dernier réactif. On laisse quelque temps au bain-marie. Par refroidissement, les semicarbazones se déposent cristallisées.

La semicarbazone de l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique :



se dépose par refroidissement de ses solutions alcooliques chaudes en aiguilles jaunes excessivement fines se décomposant vers 194°-195°.

C'est un produit excessivement peu soluble dans les réactifs organiques habituels. L'alcool à 95° chaud, seul, en dissout quelque peu.

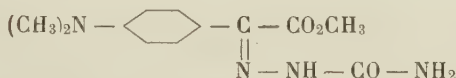
Analyses

0^{gr},3118 de substance ont donné 0^{gr},6011 de CO₂ et 0^{gr},1597 de H₂O.

0^{gr},1115 22^{cc},4 de N mesuré humide à 19°
sous H₀ = 749^{mm},2.

	Calculé pour $C_{11}H_{14}N_4O_3$	Trouvé
C %.....	52,73	52,58
H %.....	5,64	5,73
N %.....	22,43	22,64

La semicarbazone du diméthylparamidophénylglyoxylate de méthyle :



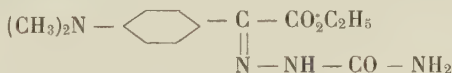
se présente en aiguilles d'un jaune pâle fondant vers 180° en se décomposant.

Analyses

0^{gr},2052 de substance ont donné 0^{gr},4080 de CO₂ et 0^{gr},1146 de H₂O.
0^{gr},1158 — — 21^{cc},8 de N mesuré humide à 16°
sous H₀ = 742^{mm},3.

	Calculé pour $C_{12}H_{16}N_4O_3$	Trouvé
C %.....	54,47	54,22
H %.....	6,11	6,25
N %.....	21,24	21,32

La semicarbazone du diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle :



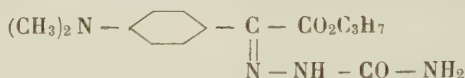
est constituée par de petits cristaux d'un jaune franc et fondant à 104°.

Analyses

0^{gr},3008 de substance ont donné 0^{gr},6155 de CO₂ et 0^{gr},1807 de H₂O.
0^{gr},1512 — — 27^{cc},2, de N mesuré humide à 19°
sous H₀ = 750^{mm},7.

	Calculé pour $C_{13}H_{18}N_4O_3$	Trouvé
C %.....	56,06	55,81
H %.....	6,51	6,72
N %.....	20,18	20,32

La semicarbazone du diméthylparamidophénylglyoxylate de propyle :



se dépose de ses solutions alcooliques en aiguilles jaunes fondant à 136°.

Analyses

0^{gr},2706 de substance ont donné 0^{gr},5683 de CO₂ et 0^{gr},1695 de H₂O.
 0^{gr},1242 — — — 21^{cc},4 de N mesuré humide à 21°
 sous H₀ = 753^{mm},5.

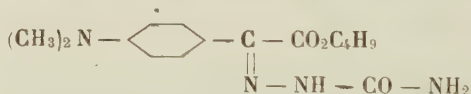
	Calculé pour C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₃	Trouvé
C %	57,47	57,28
H %	6,94	7,07
N %	19,21	19,34

Cryoscopie

0^{gr},3527 de substance, dissous dans 19^{gr},90 de benzène, ont provoqué un abaissement de 0°,30.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.....	292	295

La semicarbazone du diméthylparamidophénylglyoxylate d'isobutyle :



s'obtient en aiguilles fondant à 153°-154°.

Analyses

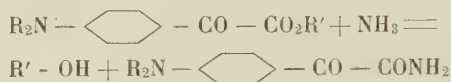
0^{gr},1998 de substance ont donné 0^{gr},4291 de CO₂ et 0^{gr},1320 de H₂O.
 0^{gr},1123 — — — 18^{cc},5 de N mesuré humide à 20°
 sous H₀ = 747^{mm},6.

	Calculé pour C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₃	Trouvé
C %	58,76	58,57
H %	7,23	7,39
N %	18,33	18,43

Les semicarbazones des éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques sont peu solubles dans l'alcool à 95° et le benzène à froid ; mais elles sont bien solubles dans les mêmes réactifs à chaud. Par contre, elles sont insolubles dans la ligroïne et peu solubles dans l'éther.

Action de l'ammoniaque sur les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques

L'ammoniaque réagit sur les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques pour donner, par élimination d'une molécule d'alcool, des dialcoylparamidophénylglyoxamides, conformément à l'équation générale :



Voici, à titre d'exemple, le mode opératoire que nous avons suivi pour préparer la *diméthylparamidophénylglyoxamide* :



5 grammes de diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle sont dissous dans 20 centimètres cubes environ d'alcool à 95° et la liqueur ainsi obtenue est portée à une température de 40°-50°. On y ajoute 3 grammes environ (un large excès) d'ammoniaque, dilués dans 10 centimètres cubes d'alcool à 95°.

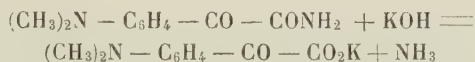
Par refroidissement, il se dépose peu à peu des petits cristaux jaunes qui, après recristallisation dans l'alcool éthylique, se présentent sous forme de paillettes fondant à 210° et brunissant légèrement.

Nous avons recueilli 3 gr. 1 de produit cristallisé, soit un rendement de 72 % du rendement théorique. Ces cristaux sont insolubles dans la ligroïne et l'éther, peu solubles dans le benzène, même à chaud. Ils se dissolvent assez difficilement dans l'alcool à 95° bouillant.

La potasse en solution à 10 % les dissout à froid sans réagir. Les acides minéraux précipitent, en effet, le produit inaltéré. Mais, si on opère à chaud, ou simplement si l'alcali est plus concentré, il n'en est plus de même. On perçoit nettement un dégagement d'ammoniac. Par addition d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on voit apparaître de petits feuil-

lets jaune d'or qui sont constitués par l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique déjà décrit.

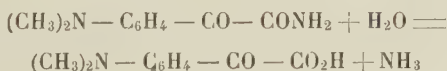
Ceci nous permet d'exprimer la réaction qui s'effectue, par l'équation :



D'autre part, nous avons observé que les acides minéraux étendus sont sans action à froid sur la diméthylparamidophénylglyoxamide. L'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau la dissout simplement sans l'altérer. Une solution de carbonate de sodium précipite, en effet, de la solution acide le produit primitif. Par contre, les acides minéraux, même très étendus, saponifient à l'ébullition la diméthylparamidophénylglyoxamide et donnent l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique.

Avec les acides minéraux concentrés, il n'est plus possible d'isoler l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique. Ce dernier perd, comme on sait, dans ces conditions, une molécule d'oxyde de carbone pour donner de l'acide diméthylparamidobenzoïque.

L'action des acides minéraux étendus et bouillants s'explique par la fixation d'une molécule d'eau, conformément à l'équation :



Analyses

0^{gr},1776 de substance ont donné 0^{gr},4050 de CO₂ et 0^{gr},1027 de H₂O.
0^{gr},1675 — — — 22^{cc},1 de N mesuré humide à 20°
sous H₀ = 744^{mm},5.

	Calculé pour C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	Trouvé
C %	62,43	62,20
H %	6,30	6,46
N %	14,60	14,70

Ces chiffres, aussi bien que les réactions décrites ci-dessus,

confirment la formule que nous avons attribuée plus haut au produit résultant de l'action de l'ammoniaque sur le diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle. Il s'agit bien d'une diméthylparamidophénylglyoxamide.

De la même manière que précédemment, nous avons obtenu la *diéthylparamidophénylglyoxamide* :



mais avec un rendement en produit cristallisé de 50 % seulement du rendement théorique.

Ce produit se présente en petits cristaux jaunes fondant à 125°, présentant absolument les mêmes propriétés que son homologue précédent. Il est toutefois un peu plus soluble que ce dernier, dans l'alcool à 95° et le benzène.

Analyses

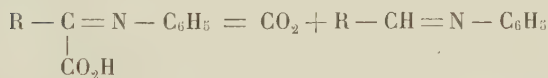
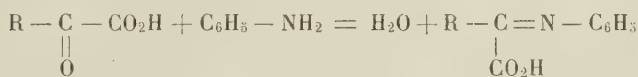
0^{gr},2412 de substance ont donné 0^{gr},5769 de CO₂ et 0^{gr},1598 de H₂O.
 0^{gr},2123 — — — 24^{cc},1 de N mesuré humide à 17°
 sous H₀ = 749^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	Trouvé
C %....	65,38	65,23
H %	7,33	7,41
N %... :	12,74	12,91

Action des amines primaires sur les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques

Dans un mémoire paru en 1896 (1), M. Bouveault décrit une nouvelle méthode de préparation d'aldéhydes aromatiques à partir des acides glyoxyliques. Après divers essais infructueux, dans le détail desquels nous ne pouvons entrer ici, et que nous n'avons pas reproduits à nouveau avec les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques dont nous disposions, l'auteur déclare avoir trouvé en l'aniline « un réactif très commode, permettant de réaliser quantitativement la transformation cherchée ».

M. Bouveault a constaté, en effet, que les acides phénylglyoxyliques se combinent à l'aniline avec un vif dégagement de chaleur et que, si l'on chauffe le sel obtenu en présence d'un excès d'aniline, à l'ébullition de cette dernière, il se transforme en un acide phénylimidé que la température élevée décompose aussitôt en acide carbonique et phénylimide. Les réactions que traduisent les équations



se passent en même temps, et il distille un mélange d'eau et d'aniline, tandis que l'acide carbonique se dégage abondamment. M. Bouveault ajoute que, pour obtenir les aldéhydes correspondant aux phénylimides, il suffit de dissoudre ces dernières dans l'acide sulfurique à 25 % et de chauffer quelque

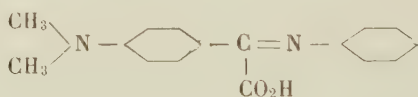
(1) BOUVEAULT. — *Bulletin de la Société chimique*, 24 juillet 1896, t. XV, p. 1015 : Sur un procédé de synthèse d'aldéhydes et d'acides aromatiques au moyen du chlorure d'aluminium.

temps au bain-marie ; au lieu d'acide sulfurique, et quand on opère sur une quantité de réactifs un peu forte, il est préférable d'employer l'acide chlorhydrique pour éviter d'être gêné par le sulfate d'aniline peu soluble.

Nous nous sommes proposé de répéter ces expériences avec les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques dont nous disposions.

Nous avons choisi comme exemple, dans cette étude, d'une part, l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique, d'autre part, l'aniline et ses homologues, l'orthotoluidine et la paratoluidine.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique avec un excès d'aniline, la combinaison s'effectue rapidement entre les deux réactifs, pour donner quantitativement un acide phénylimidé de formule :



C'est un produit jaune, cristallin, pratiquement insoluble dans les véhicules organiques habituels. Il se dissout toutefois très légèrement dans le toluène chaud et dans la pyridine, un peu plus dans l'acide acétique chaud. Dissous dans une solution alcaline, il précipite par addition d'acide acétique.

Pour l'obtenir pur, étant donné, par suite de son insolubilité, l'impossibilité de le faire recristalliser, nous avons procédé comme il suit :

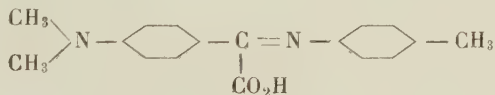
5 grammes d'acide diméthylparamidophénylglyoxylique sont dissous dans 50^{cc} d'alcool à 95° et 10^{cc} de pyridine pure. On ajoute, à cette liqueur, une solution de 4 grammes d'aniline pure dans 10^{cc} d'alcool à 95°. On abandonne le tout à une température voisine de 60°. Peu à peu l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique phénylimidé se précipite cristallisé. Il suffit de laver le produit obtenu à l'alcool et à l'éther pour l'avoir tout à fait pur. Le produit fond en se décomposant rapidement aux environs de 170°.

Analyses

0^{gr},2136 de substance ont donné 0^{gr},5589 de CO₂ et 0^{gr},1172 de H₂O.
 0^{gr},1829 — — 17^{cc} de N mesuré humide à 19°
 sous H₀ = 752^{mm},5.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	Trouvé
C %	71,59	71,36
H %	6,01	6,13
N % ..	10,47	10,52

De la même manière que précédemment, nous avons obtenu, cristallisé, l'acide diméthylparamidophénylglyoxylique paratolylimidé :



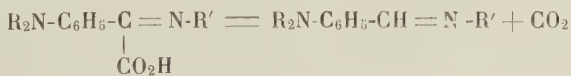
C'est un produit jaune rougeâtre, présentant les mêmes caractères de solubilité que son homologue inférieur obtenu avec l'aniline et se décomposant vers 170°.

Analyses

0^{gr},2466 de substance ont donné 0^{gr},6520 de CO₂ et 0^{gr},1452 de H₂O.
 0^{gr},3024 — — 27^{cc},5 de N mesuré humide à 22°
 sous H₀ = 746^{mm},7.

	Calculé pour C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	Trouvé
C %	72,28	72,11
H % ..	6,42	6,59
N %	9,94	10,07

Les acides diméthylparamidophénylglyoxyliques phénylimidé et paratolylimidé, chauffés vers 180°-200°, se décomposent rapidement pour donner les phénylimides correspondantes suivant l'équation générale :



Pour obtenir ces dérivés, nous avons opéré pratiquement de la façon suivante :

L'acide diméthylparamidophénylglyoxylique et un excès d'amine primaire sont placés dans un rectificateur et chauffés dans le vide avec précaution. Dans une première phase, les acides phénylimidés ou tolylimidés se forment ; l'eau provenant de la réaction et l'amine en excès distillent et vont se condenser dans un deuxième rectificateur refroidi. Dans une seconde phase, les premiers termes de la réaction perdent une molécule de CO_2 pour donner des phénylimides. Nous avons ainsi préparé la phénylimide, l'orthotoluimide, la paratoluimide de la diméthylparamidobenzaldéhyde, que l'on n'avait pas encore préparées jusqu'alors. Ce sont des produits jaunes bien solubles dans l'alcool éthylique d'où ils se déposent parfaitement cristallisés, l'éther, la ligroïne, le benzène et ses homologues. Ils distillent sous une pression de 16 à 17 millimètres, à des températures supérieures à 300° sans décomposition ; ceci permet de les isoler rapidement à l'état pur.

La phénylimide de la diméthylparamidobenzaldéhyde :



ou *diméthylparamidobenzylidène aniline*, fond à 97° .

Analyses

0^{gr},1987 de substance ont donné 0^{gr},5838 de CO_2 et 0^{gr},1307 de H_2O .
 0^{gr},1628 — — — 18^{cc},3 de N mesuré humide à 19
 sous $\text{H}_0 = 747^{\text{mm}}$,9.

	Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Trouvé
C %	80,28	80,13
H %	7,19	7,35
N %	12,52	12,65

L'orthotoluimide de la diméthylparamidobenzaldéhyde :



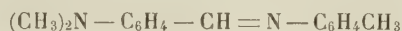
ou *diméthylparamidobenzylidène orthotoluidine*, fond à 103° .

Analyses

0^{gr},2315 de substance ont donné 0^{gr},6817 de CO₂ et 0^{gr},1604 de H₂O.
 0^{gr},2567 — — 26^{cc},2 de N mesuré humide à 18°
 sous H₀ = 750^{mm},2.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₈ N ₂	Trouvé
C %.....	80,60	80,31
H %	7,61	7,75
N %.....	11,78	11,58

La paratoluimide de la diméthylparamidobenzaldéhyde :



ou *diméthylparamidobenzylidène paratoluidine*, fond à 119°.

Analyses

0^{gr},1858 de substance ont donné 0^{gr},5480 de CO₂ et 0^{gr},1290 de H₂O.
 0^{gr},2172 — — 22^{cc},9 de N mesuré humide à 19°
 sous H₀ = 748^{mm},4.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₈ N ₂	Trouvé
C %.....	80,60	80,44
H %	7,61	7,76
N %	11,78	11,87

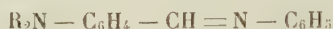
Synthèse des aldéhydes aromatiques à partir des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques

On pouvait songer à utiliser, en vue de préparer les aldéhydes aromatiques correspondant aux acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques dont nous disposions, les dérivés benzilidéniques cités à la fin du chapitre précédent.

Mais les essais poursuivis dans cette voie ne conduisent qu'à de mauvais rendements, contrairement à ceux que M. Bouveault

a mentionnés dans le mémoire signalé précédemment, et relatifs d'ailleurs à des dérivés non amidés de l'acide phénylglyoxylique.

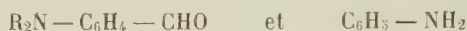
On peut, au reste, s'expliquer facilement ces mauvais résultats. Il suffit, en effet, de remarquer que les composés benzylidéniques, auxquels nous avons affaire dans le cas présent, sont du type :



ils renferment, contrairement aux produits analogues utilisés par M. Bouveault, un groupement amidé. Or, lorsqu'on fait bouillir, avec de l'acide chlorhydrique à 25 %, les composés



ils se scindent quantitativement en



Ces deux composés, par suite de la présence d'un groupement amidé, sont solubles dans les acides. C'est pourquoi, lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique à 25 %, par exemple, un de nos composés benzylidéniques, l'aldéhyde et l'amine qui résultent de sa décomposition restent à l'état de chlorhydrates dissous dans la liqueur primitive. Pour extraire l'aldéhyde dans ces conditions, il convient de neutraliser au préalable la solution acide par du carbonate de sodium. Mais, lorsqu'on neutralise, il arrive un moment où la liqueur n'étant plus suffisamment acide, la réaction inverse se reproduit, autrement dit, l'aldéhyde se recombine à l'amine pour donner la combinaison benzylidénique primitive.

C'est ainsi, par exemple, que 2 grammes de diméthylparamidobenzylidène aniline, dissous dans 5 grammes d'acide chlorhydrique étendu de 20 grammes d'eau environ, nous ont donné, après chauffage même prolongé au bain-marie, neutralisation de la liqueur au moyen de 7 grammes de carbonate de sodium et par épuisement à l'éther, 0 gr. 13 d'aldéhyde diméthylparamidobenzoïque, fondant à 73°. Le rendement en aldéhyde n'est donc que de 11 à 12 % du rendement théorique.

Pour parer à l'inconvénient que nous venons d'exposer, on a imaginé d'introduire dans la solution chlorhydrique à 25 %,

renfermant les deux composants aldéhyde et amine à l'état de chlorhydrates, un réactif sans action sur l'aldéhyde, mais capable de détruire l'amine ; celle-ci détruite, on pourra neutraliser par le carbonate de sodium et mettre l'aldéhyde en liberté, sans crainte de reformer la combinaison benzylidénique.

MM. Ullmann et Frey (1) préconisent, à cet effet, deux méthodes : la première consistant à faire réagir l'acide nitreux dans la liqueur légèrement chlorhydrique ; l'amine est diazotée et l'aldéhyde en liberté est précipitée par addition d'acétate de sodium ; la seconde utilise la formaldéhyde ; cette dernière, ajoutée à une solution d'un composé benzylidénique en milieu acétique dilué donne, avec l'amine, une combinaison méthylénique.

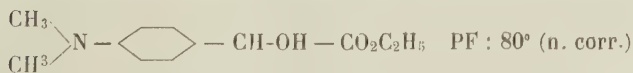
Mais la méthode de MM. Ullmann et Frey introduit une complication que nous avons voulu éviter ; nous avons songé à utiliser un procédé différent qui, comme on le verra plus loin, est beaucoup plus commode.

Produits de réduction des éthers et des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques

Sous l'influence des réducteurs et dans certaines conditions que nous allons exposer, les éthers et les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques peuvent fixer deux atomes d'hydrogène pour donner des éthers ou des acides dialcoylparamidomandéliques, suivant l'équation générale :



Diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle



22 grammes d'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle sont dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool à 95° ; on

(1) ULLMANN et FREY. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXVII, p. 855, 22 février 1904 : Ueber die Herstellung von p. Alkylaminobenzaldehyden.

y ajoute 10 grammes de poudre de zinc rendue active et 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré. Ces deux derniers réactifs sont en léger excès. Quand la décoloration du liquide primitif est complète, on essore et on verse dans la liqueur alcoolique une solution de 25 grammes d'acétate de sodium dans 80 grammes d'eau. Il se précipite immédiatement de fines aiguilles d'un produit fondant à 80°, après recristallisation dans l'alcool éthylique étendu d'un tiers de son volume d'eau. Au cours de cette expérience, nous avons recueilli 18 gr. 5 de produit cristallisé. Il est très soluble dans tous les réactifs organiques habituels et, traité par l'acide sulfurique au bain-marie, il donne, par perte d'oxyde de carbone et d'alcool éthylique, de la diméthylparamidobenzaldéhyde.

Analyses

0^{gr},3132 de substance ont donné 0^{gr},7384 de CO₂ et 0^{gr},2164 de H₂O.
 0^{gr},2668 — — — 15^{cc},2 de N mesuré humide à 21°
 sous H₀ = 751^{mm},3.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	Trouvé
C %	64,52	64,30
H %	7,67	7,72
N %	6,29	6,37

Cryoscopie

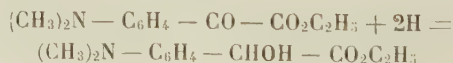
0^{gr},4280 de substance, dissous dans 19^{gr},96 de benzène, ont provoqué un abaissement de 0°,46.

	Calculé	Trouvé
Poids moléculaire.	223	233

Il semble donc logique d'admettre que le produit ainsi obtenu répond à la formule :

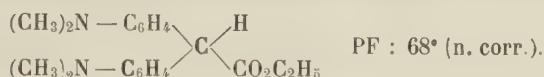


et qu'il a pris naissance par fixation de deux atomes d'hydrogène sur le groupement CO de la molécule d'éther diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle :



Pour corroborer ces conclusions, nous avons cherché à préparer un dérivé de cet éther mandélique que nous puissions identifier avec un produit déjà connu ou dont la constitution n'offrit aucun doute.

Tétraméthylidiparamidophényléthanoate d'éthyle



Le diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle possède la propriété de se condenser en milieu aqueux neutre avec quantité de molécules organiques aromatiques. Nous citerons comme exemple la préparation suivante, que nous avons faite avec la diméthylaniline.

Nous avons dissous 6 grammes de diméthylaniline dans 12 grammes d'acide acétique étendu de son volume d'eau. Dans ces conditions, il reste, surnageant à la surface du liquide, une goutte de diméthylaniline non dissoute. A cette liqueur, nous avons ajouté 10 grammes de diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle, et nous avons chauffé au bain-marie. Nous avons constaté rapidement l'apparition d'un précipité huileux qui ne tarde pas à se transformer, par refroidissement, en une masse cristalline. Après une heure, nous avons recueilli 13 gr. 5 de produit. Ce dernier, recristallisé dans l'alcool à 95°, se présente sous forme de petits cristaux incolores fondant à 68°, jaunissant assez vite à la lumière, bien solubles dans l'alcool, le benzène et ses homologues.

Analyses

0^{gr},1690 de substance ont donné 0^{gr},4544 de CO₂ et 0^{gr},1233 de H₂O.
0^{gr},2537 — — — 19^{cc},7 de N mesuré humide à 21°
sous H₀ = 752^{mm},6.

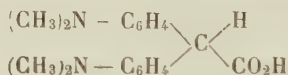
	Calculé pour C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	Trouvé
C %	73,56	73,33
H %	8,02	8,16
N %	8,60	8,70

Il semble donc, d'après ces chiffres, qu'une molécule de diméthylaniline s'est condensée avec une molécule de diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle, suivant l'équation :



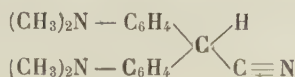
Nous avons d'ailleurs été amené à reproduire ce composé par une tout autre voie, qui ne laisse aucun doute sur sa constitution. A cet effet, nous avons réduit le tétraméthyldiparamidophénylglycolate d'éthyle par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il suffit d'opérer en solution alcoolique et à froid ; la réaction s'effectue quantitativement. Après avoir essoré, on additionne la liqueur d'acétate de sodium, et on épuise à la benzine le produit formé. Celle-ci séchée, filtrée, laisse après évaporation une masse cristalline qui, dissoute dans l'alcool à 95° chaud, s'en dépose par refroidissement sous forme de petits cristaux présentant les mêmes caractères et le même point de fusion que le terme décrit précédemment. Tous les deux, d'ailleurs, conduisent au même acide tétraméthyldiparamidophényléthanoïque que nous allons décrire.

Acide tétraméthyldiparamidophényléthanoïque



Nous avons dissous 5 grammes de tétraméthyldiparamidophényléthanoate d'éthyle dans 20^{cc} d'alcool à 95° ; puis nous avons chauffé cette solution au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant environ trois quarts d'heure, en présence d'un excès de soude caustique, soit 2 grammes. L'opération terminée et après évaporation de la solution alcoolique, nous avons neutralisé par 3 grammes d'acide acétique dissous dans 10^{cc} d'eau. Nous avons recueilli 2 gr. 7 d'une poudre blanche cristalline, soluble dans l'alcool éthylique, le benzène et ses homologues. C'est un produit qui s'altère rapidement à l'air en

verdissant, et qui commence à se décomposer vers 155°. Il fut obtenu par Hugo Weil (1), par saponification sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué bouillant du nitrile correspondant :



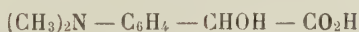
Analyses

0^{gr},2005 de substance ont donné 0^{gr},5314 de CO₂ et 0^{gr},1358 de H₂O.
0^{gr},1886 — — — 15°,8 de N mesuré humide à 16°
sous H₀ = 745^{mm},8.

	Calculé pour C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	Trouvé
C %	72,42	72,28
H %	7,43	7,57
N %	9,41	9,53

Ce qui précède ne laisse aucun doute sur le mécanisme de la condensation de la diméthylaniline avec le diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle et, par suite, la constitution de ce dernier se trouve bien établie.

Le diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle se saponifie facilement en solution alcoolique sous l'action des alcalis caustiques pour donner, selon toute vraisemblance, un sel alcalin de l'acide diméthylparamidomandélique :



Cet acide est très soluble dans l'eau et tous les réactifs organiques. Nous n'avons pu l'isoler à l'état cristallisé.

On peut d'ailleurs préparer en solution aqueuse et sous forme de sel alcalin les acides dialcoylparamidomandéliques, sans avoir recours aux éthers dialcoylparamidophénylglycoliques obtenus par la méthode indiquée plus haut, dans le cas particulier du diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle.

(1) HUGO WEIL. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII, p. 1408, 1894.

A cet effet, il suffit de faire agir sur les éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques un excès de poudre de zinc en présence d'un excès d'alcali caustique en solution aqueuse. Dans ces conditions, il y a d'abord saponification; puis, dans une seconde phase, fixation de deux atomes d'hydrogène sur le groupe CO de la molécule de l'acide dialcoylparamidophénylglyoxylique :

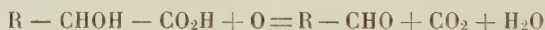


Nous verrons plus loin les conditions expérimentales dans lesquelles il convient d'effectuer cette réaction, à propos de son application à la préparation des aldéhydes dialcoylparamidobenzoïques.

On sait que les acides-alcools secondaires peuvent être transformés en aldéhydes dans des conditions assez diverses. Leur décomposition pure et simple donne les aldéhydes avec de l'aldéhyde formique ou ses produits de destruction :



En présence de certains oxydants doux, l'aldéhyde est accompagnée d'acide carbonique :

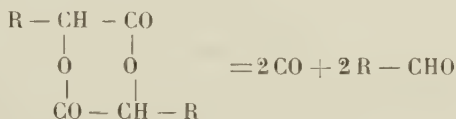


De nombreux auteurs ont mis ce principe à profit dans des cas assez spéciaux.

C'est ainsi que Engelhart a obtenu de l'aldéhyde ordinaire par décomposition pyrogénée de l'acide lactique et de son sel de cuivre. Certains savants ont observé que, sous l'action de l'acide sulfurique plus ou moins étendu ou de l'acide chlorhydrique sous pression, les acides-alcools secondaires donnaient des aldéhydes. L'acide glycolique, par exemple, donne l'aldéhyde formique; l'acide lactique, l'aldéhyde ordinaire; bon nombre d'acides-alcools ont été expérimentés dans ces conditions et ont donné des aldéhydes plus ou moins compliquées (1)

(1) Parmi ces travaux, nous citerons ceux de M. W. HEINTZ Nouveau

M. Blaise (1) a tiré de son étude sur la pyrogénéation des acides-alcools secondaires une véritable méthode de préparation pour les aldéhydes de poids moléculaire élevé. Il a constaté que le chauffage transforme d'abord l'acide-alcool en une lactide qui se décompose ensuite en aldéhyde et en oxyde de carbone :



Il ne se fait pas d'acide formique.

La méthode de dégradation par oxydation des acides-alcools a été employée d'abord par T. Liebig (2), qui obtint de l'aldéhyde en traitant l'acide malique par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

M. Ad. von Bæyer (3) régularisa cette méthode en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphorique, et le bioxyde de manganèse par le bioxyde de plomb. Il put ainsi obtenir de l'aldéhyde isobutylique.

Puisque les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques nous permettent d'arriver facilement à des acides alcools secondaires, nous avons songé à oxyder ces derniers et à réaliser, de ce fait, la préparation des aldéhydes correspondantes.

La difficulté principale, dans notre cas, résidait dans le choix de l'oxydant. En effet, cet oxydant doit être tel que l'aldéhyde mise en liberté ne soit pas transformée en acide. Nous avons

mode de formation du dioxyméthylène, *Liebig, Annalen der Chemie*, avril 1866, t. CXXXVIII, p. 40 ; ERLENMEYER : Dédoublément de l'acide lactique de fermentation. *Bulletin de la Société chimique*, t. X, 1868, p. 259.

(1) E.-E. BLAISE. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 483, 25 mars 1904 : Méthode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides.

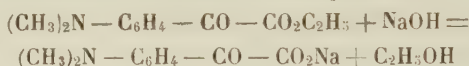
(2) LIEBIG. — *Annalen der Chemie*, t. CXIII, p. 15.

(3) AD. VON BÆYER. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIX, p. 1909, 13 juillet 1896 : Ortsbestimmungen in der Terpenreihe ; t. XXX, p. 1962, 26 juillet 1897 : Ueber den Doppelaldehyd der Korskeure.

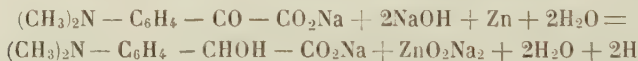
trouvé que le ferricyanure de potassium en milieu alcalin répond pleinement à ces conditions, car il constitue un agent d'oxydation excessivement doux.

Préparation de la diméthylparamidobenzaldéhyde

20 grammes de diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle sont dissous dans une solution de 20 grammes de soude caustique et 150 grammes d'eau. On introduit dans la liqueur 10 grammes de poudre de zinc rendue active, et on chauffe au bain marie. Dans ces conditions, le diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle, dans une première phase, se saponifie et donne le sel de sodium de l'acide correspondant :



Ce dernier, en présence de la soude caustique en excès et de la poudre de zinc, fixe deux atomes d'hydrogène pour donner le sel de sodium de l'acide diméthylparamidomandélique :



La coloration jaune primitive disparaît peu à peu et, quand la liqueur est complètement incolore, on cesse de chauffer. Après refroidissement, on essore pour séparer le zinc en excès, et la liqueur filtrée est versée dans une large capsule refroidie extérieurement par de la glace. On y fait couler, en mince filet et en agitant le contenu de la capsule, une solution de 35 grammes de ferricyanure dans 300 grammes d'eau. Le ferricyanure de potassium, en présence de la soude caustique, cède un atome d'oxygène, en se transformant en ferrocyanure. Cet atome d'oxygène, agissant sur la molécule de diméthylparamidophénylglycolate de sodium, la scinde en aldéhyde qui se précipite immédiatement en fines paillettes nacrées, gaz carbonique et soude caustique, suivant la réaction exprimée par l'équation :



On recueille, en effet, par épuisement à l'éther, du contenu de la capsule et après évaporation, 13 gr. 1 d'un produit fondant à 73°, et qui n'est autre que de la diméthylparamidobenzaldéhyde. Le rendement est donc de 97 % du rendement théorique.

Diéthylparamidobenzaldéhyde

En appliquant le mode opératoire précédent, et dans des conditions absolument identiques, au diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle, nous avons obtenu la diéthylparamidobenzaldéhyde, avec un rendement de 95 % du rendement théorique.

La méthode que nous venons d'exposer constitue donc un procédé pratique et avantageux d'obtention des aldéhydes dialcoylparamidobenzoïques.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons généralisé la méthode de préparation des éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques, tétraalcoyldiparamidophénylglycoliques et hexaalcoyltriparamidophénylacétiques, appliquée par M. Guyot dans le cas de l'oxalate d'éthyle et de la diméthylaniline. A cet effet, nous avons utilisé les homologues de l'oxalate d'éthyle et la diméthylaniline.

Dans la seconde partie, nous avons remplacé la diméthylaniline par la diéthylaniline, et nous avons montré, par l'exemple de la diphénylamine, que les amines secondaires étaient susceptibles de réagir sur les éthers oxaliques de la même manière que les amines tertiaires.

Dans la troisième partie, nous avons indiqué un nouveau mode de préparation des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques. Nous avons décrit les acides diméthyl, diéthyl et monophénylparamidophénylglyoxyliques, et préparé quelques-uns de leurs sels ainsi que leurs dérivés habituels et ceux de leurs éthers avec la phénylhydrazine, l'hydrazine et la semicarbazide. Nous avons étudié l'action de l'ammoniaque et celle des amines primaires sur les acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques.

Enfin, nous avons indiqué une nouvelle méthode de préparation des aldéhydes dialcoylparamidobenzoïques basée sur l'obtention des acides dialcoylparamidomandéliques, produits de réduction des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques. Cette méthode présente l'avantage, indépendamment de son exécution facile, de conduire à des rendements pratiquement quantitatifs.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Fabrication électrolytique des alcalis caustiques

Vu et approuvé :

Nancy, le 15 juillet 1908.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 16 juillet 1908.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

